Über den Lösungszustand azetylierter Zellulose

von

Fritz Opderbeck

1938

Universitätsdruckerei Poppen & Ortmann, Freiburg im Breisgau

Über den Lösungszustand azetylierter Zellulose

von Fritz Opderbeck

Über den Lösungszustand azetylierter Zellulose

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der philosophischen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

von

Fritz Opderbeck
aus Freiburg i. Br.

BONN 1937

Universitätsdruckerei Poppen & Ortmann, Freiburg im Breisgau

Berichterstatter:
Professor Dr. phil. Walter Dilthey

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546405_0165

Inhaltsübersicht

Seite

Vorwort 8

Einleitung 9

Allgemeines über Bau und Reaktionsweise der Zellulose . . . 10

Herstellung und Beschreibung der im Strömungs- und Schwerefeld zu untersuchenden Acetate 14

a) Azetylierung 14

b) Fraktionierung 17

Allgemeines über Methoden der Molekulargewichtsbestimmung bei hochpolymeren Stoffen 35

Über die Strömungsdoppelbrechung von Zelluloseacetaten . . . 49

Über das Verhalten von Zelluloseacetaten in der Svedbergschen Geschwindigkeitszentrifuge 78

Vorstehende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Universität Bern, sowie im physikalisch-chemischen Institut von Professor Svedberg in Upsala unter Leitung des Herrn Professors Dr. R. Signer aus Bern angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. R. Signer ehrerbietigen Dank auszusprechen für die wertvollen Ratschläge, die er mir für die Entwicklung der Arbeit gab wie für das rege Interesse, das er dem Fortschreiten der Untersuchungen entgegenbrachte.

Einleitung

Wenn man einen niedermolekularen Stoff näher beschreiben will, so genügt in den meisten Fällen die Kenntnis der Konstitutionsformel. Eine ganze Anzahl der wichtigsten Naturstoffe und auch synthetische Produkte können jedoch auf diese Art nicht vollständig charakterisiert werden. Zu diesen Stoffen gehört auch die Zellulose. Im Gegensatz zu den niedermolekularen organischen Verbindungen, sind die Lösungen dieser Stoffe kolloidal und können daraus Filme und Fäden hergestellt werden, die unter Umständen eine nicht unerhebliche Festigkeit, Elastizität und Dehnbarkeit besitzen. Diese Unterschiede besonders im physikalisch-chemischen Verhalten können durch die Annahme eines hochmolekularen Baus und gewisser Eigenarten der Struktur natürlicher Systeme erklärt werden. Dabei haben die Moleküle dieser hochmolekularen Stoffe nicht das gleiche Gewicht, sondern sind verschieden groß. Daher wird die Frage nach dem Mol-Bestand einer hochpolymeren Substanz durch die Bestimmung des mittleren Mol-Gewichts nur teilweise beantwortet. Exakt gelöst ist sie erst dann, wenn die Mol-Gewichtsverteilung, die Polydispersität bestimmt ist. Eine weitere Schwierigkeit in der Ermittlung des genauen Mol-Gewichts dieser Stoffe liegt darin, daß diese oft Fremdsubstanzen natürlicher hochmolekularer Produkte enthalten können, die den Lösungszustand wesentlich beeinflussen. Damit ergibt sich, daß nur bei genau deffinierten Lösungsverhältnissen eine Untersuchung über den Mol-Bestand von wirklichem Wert ist. In dieser Arbeit wird daher der Lösungszustand von Zelluloseacetaten mit Methoden untersucht, die sich zur Aufklärung derartiger Systeme als geeignet erwiesen haben. Es sind dies die Strömungsdoppelbrechung und die Ultrazentrifugierung.

Es erwies sich als erforderlich, die Untersuchungen nicht nur auf technische Produkte zu beschränken, sondern auch auf laboratoriumsmäßig hergestellte Acetate auszudehnen. Dadurch war es möglich, den Lösungszustand in Abhängigkeit von der Methode der Darstellung zu studieren, was zur Klärung einiger bei technischen Acetaten beobachteten Erscheinungen wesentlich beigetragen hat.

Im folgenden werden daher zuerst einige Acetylierungen und Fraktionierungen beschrieben, bevor auf die eigentlichen Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung und in der Zentrifuge näher eingegangen wird.

Allgemeines über Bau und Reaktionsweise der Zellulose

Die Ansichten über den Aufbau der nativen Zellulose haben manche Wandlung durchgemacht. Während man infolge ihres physikalischen Verhaltens lange Zeit annahm, daß in der Zellulose Glykose zu langen Ketten glykosidartig verbunden sei, war es zuerst Karrer[1] und später auch Bergmann, Pringsheim, Heß usw., die erklärten, daß kleine Moleküle, Glykose oder Zellubioseanhydrid, die durch starke Gitterkräfte zusammengehalten werden, die Zellulose aufbauen. Gestützt wurde diese Anschauung in erster Linie auf die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen, die ergaben, daß bei Zellulose und anderen hochpolymeren Naturstoffen kleine Elementarzellen vorliegen müssen. Auch Heß[2] schloß aus kryoskopischen Messungen, daß die hochmolekularen Stoffe aus kleinen Teilchen aufgebaut sein müssen, was eine Bestätigung der röntgenographischen Befunde zu sein schien.

In scharfem Gegensatz hierzu traten die Ansichten Staudingers[3] und seiner Schule. Durch genaues Studium synthetischer Modellsubstanzen wie z. B. der Polystyrole und Polyoxymethylene kommt er zu dem Schluß, daß die physikalischen Eigenschaften der Zellulose nur durch das Vorhandensein von sogenannten Makromolekülen zu erklären sind. Der Bau dieser Moleküle ist so zu denken, daß die einzelnen Bausteine durch Hauptvalenzen miteinander verbunden sind, wodurch auch deren Beständigkeit zu erklären ist. Die Arbeiten Staudingers lösten auch die Frage der kleinen Elementarzellen. Es gelang ihm am Beispiel des Polyoxymethylens[4] zu zeigen, daß aus dem Ergebnis röntgenographischer Untersuchungen keine Rückschlüsse auf die Molekülläange gezogen werden können. Trotzdem, durch chemische Methoden bewiesen, der makromolekulare Bau der Polyoxymethylene feststand, ergab die röntgenographische Untersuchung, ähnlich wie bei der Zellulose, eine kleine Elementarzelle. In dieser ist nur ein kleiner periodisch wiederkehrender Teil der Moleküle vorhanden. Als es Sponsler und Dore[5]

[1] Karrer: Die polymeren Kohlehydrate, Leipzig 1926.
[2] Heß: Die Chemie der Cellulose, Leipzig 1928.
[3] Staudinger: Die hochmolekularen org. Verbindungen, 1932.
[4] Staudinger, Johnen, Signer, Mie: Ztschrft. phys. Chem. 126, 425, 1927.
[5] Sponsler und Dore: Colloid Symposium Monograph, 1926, 174.

gelang, auch bei der Zellulose eine Hauptvalenzkettenformel aufzustellen, die die scheinbar widerspruchsvollen Ergebnisse der viskosimetrischen Untersuchungen und röntgenographischen Befunde zu deuten vermochte, war der „Theorie der kleinen Bausteine“ eine wesentliche Stütze entzogen.

Die Annahme eines makromolekularen Baus der Zellulose gestattet es, eine einfache Erklärung für die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Zellulosen zu geben. Diese sind bedingt durch die verschiedene Länge und Größe ihrer Moleküle, was insbesondere in der spezifischen Viskosität ihrer Lösungen zum Ausdruck kommt. Je stärker abgebaut die Zellulose ist, desto geringer ist ihre spezifische Viskosität, und da andererseits die aus stark abgebauter Zellulose hergestellten Filme und Fäden nur eine geringe Festigkeit und Elastizität besitzen, so ist damit ein einfacher Zusammenhang zwischen Festigkeit und Molekülgröße gegeben. Die Bedeutung dieser Feststellung für gewisse technische Verwendungen der Zellulose liegt darin, daß man damit die Möglichkeit hat, durch die Bestimmung der spezifischen Viskosität von Zelluloselösungen, Schlüsse auf die Festigkeit der später daraus hergestellten Filme und Fäden zu ziehen. Auch die auffallende Erscheinung, daß die Lösungen von Zellulosederivaten in organischen Lösungsmitteln nicht dem Hagen-Poisseuilleschen Gesetz[6] gehorchen, findet jezt eine einfache Erklärung. Nicht der mizellare Bau ruft dieses anormale Verhalten hervor, sondern die langen Fadenmoleküle sind dafür verantwortlich zu machen. Diese werden in der Flüssigkeit beim Strömen orientiert, wodurch ihre gegenseitige Behinderung geringer wird, was ein Absinken der spezifischen Viskosität zur Folge hat. Durch die Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung ist es R. Signer[7] gelungen, diese Zusammenhänge näher zu erfassen und zu beschreiben.

Die Aufzählung dieser wenigen Beispiele zeigt, daß es relativ einfache Beziehungen zwischen mittlerem Mol-Gewicht und mechanischen Eigenschaften der Lösungen gibt. Viel schwieriger dagegen ist es, diese Zusammenhänge auch auf den festen Zustand zu übertragen. Obwohl die stark abgebauten Zellulosen pulverähnliche Stoffe sind, während die höhermolekularen eine Faserstruktur besitzen, dürfte diese Tatsache allein jedoch nicht ausreichen, um eine einwandfreie Erklärung für das unterschiedliche physikalische Verhalten abzugeben. Dabei ist zu beachten, daß die einzelnen Zellulosepräparate nicht aus Molekülen gleicher Größe und Länge aufgebaut, sondern stark polydispers sind. Diese Polydispersität tritt bei den allgemein üblichen Untersuchungsmethoden in Lösung nicht so sehr in Erscheinung, da dabei immer nur Durch-

[6] Staudinger und Heuer: Buch S. 92.
[7] Signer und Groß: Ztschrft. phys. Chem. Abt. A Bd. 165, 1933, S. 161

schnittswerte erhalten werden, dagegen kann sie von entscheidendem Einfluß auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Zellulose in festem Zustand sein. Es sei dabei nur an die Unterschiede in der Quellbarkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, der Struktur usw. verschiedener Zellulosepräparate gleichen mittleren Mol-Gewichts erinnert, die sicherlich in großem Maße durch die verschiedene Polydispersität bedingt sind. Dabei spielt vor allen Dingen die Anordnung der einzelnen Moleküle zueinander eine bedeutende Rolle. Fällt man beispielsweise Zellulose aus, so werden sich die Stabmoleküle zu Bündeln zusammenlagern und je nachdem, ob die Fadenmoleküle gleich lang oder sehr ungleich lang sind, wird die Ordnung mehr oder weniger leicht erfolgen, wobei ein amorpher oder kristalliner Stoff entstehen kann. Letzterer zeichnet sich dadurch aus, daß hierin die Fadenmoluküle zwar gitterförmig geordnet sind, daß aber diese Kristalle infolge der ungleichen Länge der Moleküle keine Basisfläche[8] besitzen. Die Zellulose ist nun aus solchen Makromolekülen aufgebaut, die zu kristallinen Bündeln, den Mizellen, zusammengefaßt sind. Es besteht die Möglichkeit, daß im nativen Zustand die einzelnen Fadenmoleküle gleiche Länge besitzen. Eine einwandfreie Entscheidung darüber wird nur sehr schwer sein, da beim Lösen und Aufarbeiten der Zellulose immer ein oxydativer Abbau stattfindet, bei dem die native Zellulose in einen polydispersen Zustand übergeht.

Im weiteren besteht Grund zu der Annahme, daß die einzelnen Fadenmoleküle durch Querverbindungen zusammengehalten werden, wodurch zwei- oder dreidimensionale Makromoleküle vorliegen können, die eine gewisse Beständigkeit gegenüber chemischer Reagenzien aufweisen. Insbesondere durch mechanische Behandlung werden diese Querverbindungen zerstört, wodurch die Oberfläche[9] dieser Moleküle vergrößert wird, was eine höhere Reaktionsfähigkeit zur Folge hat. Über das Zustandekommen dieser Querverbindungen, ob die Fadenmoleküle bei verschiedenen Zellulosearten so eng aneinander lagern, daß die Dipolfelder zwischen den einzelnen OH-Gruppen sich gegenseitig absättigen, oder ob Fremdsubstanzen vorliegen, wie z. B. im Holz das Lignin, die für das Entstehen dieser Querverbindungen verantwortlich zu machen sind, ist nur schwer zu entscheiden. Sicher dürfte sein, daß sie auf die Quellbarkeit, den Reaktionsverlauf, Adsorptionsgeschwindigkeit und auch den Dispersitätsgrad der einzelnen Zellulosensorten und ihrer Derivate einen nicht zu unterschätzenden Einfluß besitzen.

Dieser kurz skizzierte Aufbau der Zellulose läßt keinen einfachen Reaktionsmechanismus erwarten. Die fibrilläre Struktur der Zellulose hat zur Folge, daß bei der Veresterung immer zwei Reaktionen gleich-

[8] Staudinger und Signer: Ztschr. Kristallographie. 70, 193, 1929.
[9] Staudinger: Über das Vermahlen von Holz, B. 1936, Heft 5, S. 1099. Staudinger und Dreher: Ber. Heft 5, 1936, S. 1091.

zeitig verlaufen, und zwar die mizellare Oberflächenreaktion und die intermizellare Reaktion. Da die Zellulose und ihre Ester im Reaktionsgemisch oft unlöslich sind, hat man es hier mit topochemischen Reaktionen zu tun und ist die Art der Vorbehandlung von Bedeutung für die Geschwindigkeit, mit der die Zellulose verestert wird. Nach Schmidt-Bielenberg[10] hat man es z. B. bei der Azetylierung zuerst mit der reinen Veresterungsgeschwindigkeit zu tun, während, nachdem die Oberfläche azetyliert ist, die Geschwindigkeit mit der das Azetylierungsgemisch durch Diffusion in das Innere der Faser eindringen kann, maßgebend ist. Diese Diffussionsgeschwindigkeit aber ist abhängig von der Größe der Kanäle, die entweder durch Quellung der Zellulose vor der Azetylierung gebildet werden oder aber schon von Natur aus durch die verschiedene Lagerung der Makromoleküle und ihrer Gitter zur Faserachse vorhanden sind. Auch durch mechanische Behandlung, vor oder während der Veresterung, kann eine Veränderung der Struktur der Zellulose erreicht werden, was, wie oben auseinandergesetzt, eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben kann. Ferner besteht die Möglichkeit, daß durch das Auftreten von zwei- oder dreidimensionalen Makromolekülen, falls diese nicht durch Quellung oder mechanische Behandlung zerstört worden sind, bei diesen nur eine oberflächliche Azetylierung eintreten kann, da eine Anzahl von OH-Gruppen durch die Struktur dieser Anteile für das Reaktionsgemisch nur schwer zugänglich sind. Stellt man sich dabei vor, daß bei diesen Molekülen die Hälfte der OH-Gruppen an der Oberfläche liegen, die sämtliche verestert sind, während die andere Hälfte im Innern nicht in Reaktion getreten ist, so wird es nicht möglich sein, durch eine analytische Bestimmung der Azetylzahl, diese Substanz von einer gleichmäßig teilweise azetylierten zu unterscheiden.

Durch röntgenographische Untersuchungen wird man unter günstigen Umständen entscheiden können, ob nur eine Oberflächenreaktion am Kristallit stattgefunden hat, oder ob das eintretende Reagenz auch mit den inneren Ketten zur Wechselwirkung gelangt ist. Ist die Reaktion nur auf die Oberfläche beschränkt geblieben, so wird das Röntgendiagramm der Zellulose sich nicht wesentlich verändert haben, wogegen bei einem Durchreagieren das Röntgendiagramm doch deutliche Veränderungen zeigt, wie es z. B. bei der Knechtschen Verbindung und anderen Zellulosederivaten der Fall ist.

Man erkennt aus diesen kurzen Ausführungen, daß der Reaktionsmechanismus der Zelluloseveresterung sehr kompliziert ist und daß die Inhomogenität der einzelnen Zelluloseacetate nicht nur durch die Unterschiede in der Struktur der einzelnen Zellulosesorten (Linters, Zellstoff) bedingt ist, sondern auch durch die Art der Aufbereitung und der Methode der Azetylierung hervorgerufen werden kann.

[10] Ztschrft. phys. chem. B 25, 27—51, 1934.

Herstellung und Beschreibung der im Strömungs- und Schwerefeld zu untersuchenden Acetate

Es ist Hauptziel dieser Untersuchungen, den Lösungszustand der Azetylzellulosen mit den verschiedensten Methoden festzulegen. Da aber Azetylierung und Fraktionierung auf diesen von großem Einfluß sind, so werden diese beiden Operationen zur Charakterisierung der einzelnen Präparate im folgenden genau beschrieben. Die Azetylierungen wurden in Anlehnung an bekannte technische oder Laboratoriumsverfahren durchgeführt. Eingehender werden die Fraktionierungen behandelt, bei denen ältere Beobachtungen erweitert und teilweise unter neuen Gesichtspunkten gedeutet werden konnten.

a) Azetylierung

Infolge der großen Bedeutung, die heute die Zelluloseacetate besitzen, gibt es zahlreiche Arbeiten, die sich mit ihrer Herstellung befassen und infolgedessen ist die Literatur[11] darüber sehr umfangreich. Die größte technische Bedeutung hat die Azetylierung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisessig als Verdünnungsmittel und mit Schwefelsäure als Katalysator. Da im allgemeinen die im Strömungsfeld und in der Zentrifuge untersuchten technischen Acetate nach diesem Verfahren hergestellt worden waren, so wurde bei den folgend beschriebenen Azetylierungen grundsätzlich daran festgehalten, und nur die Dauer der Azetylierung, die Temperatur und der Katalysator etwas variiert.

Bei der Darstellung zweier Triacetate wurde einmal in dem System Eisessig, Essigsäureanhydrid, Schwefelsäure, das andere Mal in Eisessig, Anhydrid, Zinkchlorid gearbeitet. Dadurch sollte erreicht werden, das Verhalten der Zelluloseacetate im Strömungsfeld in Abhängigkeit von der Darstellungsmethode untersuchen zu können.

Herstellung eines Triacetats

(Katalysator Schwefelsäure)

45 g Linters wurden mit 400 ccm Eisessig 10 Stunden unter Rollen durchfeuchtet. Darauf wurde das Reaktionsgefäß in ein Wasserbad von 15° gestellt und nochmals 200 ccm Eisessig, sowie 1,2 ccm Schwefelsäure zugegeben. Nach 10 Minuten wurden 300 ccm Anhydrid unter starkem Rühren zugegeben und das Wasserbad auf

[11] Krüger: Celluloseacetate, Leipzig 1933.

30° erwärmt. Nach 110 Minuten war die Lösung klar und konnte die Azetylierung unterbrochen werden. Dazu wurden 300 ccm 60prozentiger Eisessig zugegeben und das entstandene Triacetat durch vorsichtiges Ausgießen in Wasser von 40° ausgefällt. Nach 11stündigem Wässern waren die letzten Reste der Essigsäure verdrängt. Hierauf wurde das Präparat im Dampfschrank bei 60° getrocknet.

Tabelle 1

Analytische Daten

Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.
0.0032	1,164	52,3	50700	61,2

Herstellung eines Triacetats

(Katalysator Zinkchlorid)

20 g Linters wurden mit einer warmen Lösung von 40 g Zinkchlorid in 80 ccm Eisessig (12 Stunden) gut durchmischt. Nach Zugabe von 80 ccm Anhydrid wurde die Masse auf eine Rollmaschine gelegt und bei 30° ungefähr 270 Stunden sich selbst überlassen. Danach war aus dem Reaktionsgemisch eine steife, gallertartige, klare Masse geworden, so daß angenommen werden konnte, daß die Azetylierung genügend weit fortgeschritten ist. Zur Unterbrechung wurden daher 150 ccm von 60prozentigem Eisessig zugegeben und die gallertartige Lösung in Wasser von 40° ausgefällt. Nach 14stündigem Wässern war das so dargestellte Triacetat von den letzten Säureresten befreit und konnte bei 60° im Dampfschrank getrocknet werden.

Tabelle 2

Analytische Daten

Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.
0,0032	1,208	65	74700	61,3

Bei den folgenden Azetylierungen wurden drei Diacetate hergestellt. Da durch eine spätere Fraktionierung (S. 33) aus diesen Produkten eine polymerhomologe Reihe dargestellt werden sollte, so mußten diese Acetate in ihren Viskositäten möglichst große Unterschiede zeigen. Dies wurde erreicht durch Variation der Azetylierungsdauer (Tabelle 3),

indem aus drei Ansätzen jeweils nach gewissen Zeiten ein Drittel entnommen und die Azetylierung unterbrochen wurde. Gleichzeitig konnten so drei Diacetate hergestellt werden, deren Untersuchung im Strömungsfeld es ermöglichte, den Einfluß der verschiedenen Azetylierungsdauer auf die Stärke der Doppelbrechung zu untersuchen.

Herstellung von Diacetaten

In drei Stöpselflaschen wurden je 43 g Linters gegeben und diese durch längeres Rollen mit 120 ccm Eisessig durchfeuchtet. Danach wurden zu dieser Masse je 200 ccm Eisessig mit 1,2 cmm Schwefelsäure gegeben und das ganze in ein Wasserbad von 15° gestellt. Nach 20 Minuten wurde in die einzelnen Flaschen je 300 ccm Anhydrid gegeben und das Wasserbad auf 30° erwärmt, wobei das Reaktionsgemisch dauernd stark gerührt wurde. Nach 120 Minuten wurden die einzelnen Lösungen klarer und aus diesem Ansatz 300 ccm entnommen. Die erhaltenen 900 ccm Lösung wurden mit 300 ccm 60prozentigem Eisessig versetzt und die Azetylierung damit unterbrochen. Währenddessen war das Wasserbad auf 40° erwärmt worden und konnte nach 225 Minuten weiterer Azetylierungsdauer die nächste Unterbrechung vorgenommen werden. Dabei wurde genau wie oben verfahren. Der Rest der Lösungen wurde aus dem Wasserbad genommen und auf die Rollmaschine gelegt, wo bei Zimmertemperatur die Azetylierung noch 13 Stunden fortgesetzt wurde.

Die so erhaltenen drei Lösungen, die sich rein äußerlich durch ihre Viskositäten unterschieden, wurden nun zum Diacetat verseift. Zu diesem Zweck wurden 200 ccm Eisessig mit 2 ccm Schwefelsäure zugegeben und die einzelnen Lösungen in ein Wasserbad von 40° gestellt. Durch Löslichkeitsversuche konnte festgestellt werden, daß nach 11 Stunden die Verseifung genügend weit fortgeschritten war und konnten die so dargestellten Diacetate durch Ausfällung in Wasser, 10stündigem Wässern und Trocknen im Dampfschrank bei 60° fertiggestellt werden.

Tabelle 3

Analytische Daten

Nr.	Azetyl. Dauer in Min.	Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.
D I	120	0,0024	1,156	65,0	74700	53,8
D II	225′	0,0032	1,157	49,1	56400	54,3
D III	780′	0,0064	1,214	33,3	38300	54,5

b) Fraktionierung

Durch fraktionierte Ausfällung läßt sich ein Zelluloseacetat in mehrere Produkte zerlegen, wodurch man die Möglichkeit hat, einen Einblick in die Zusammensetzung eines solchen Präparates zu erhalten. Da letztere für die technisch wertvollen Eigenschaften der Zelluloseacetate, wie Verspinnbarkeit, Faserfestigkeit, Filmbildungsvermögen usw. verantwortlich gemacht wird, so spielt die fraktionierte Fällung in der wissenschaftlichen und technischen Forschung der Azetylzellulose eine bedeutende Rolle und die Literatur[12] darüber ist sehr groß.

Die Aufteilung eines Produktes kann entweder nach der Methode der fraktionierten Auflösung, oder durch fraktioniertes Fällen erreicht werden. In beiden Fällen ist das Prinzip dasselbe. Im allgemeinen dürfte wohl die Lösungsmethode eine eingehendere Fraktionierung gestatten, da hierbei die kleineren Partikel hinweg diffundieren können, was beim Fällen wohl kaum möglich ist. Daher werden die nach dieser Methode hergestellten Fraktionen noch stärker polydispers sein.

Eine der größten Schwierigkeiten bei der Durchführung der Fraktionierung ist die Tatsache, daß eine einmal ausgeführte Fällung nur sehr schwer zu reproduzieren ist. Dafür verantwortlich ist nicht nur die Art des Lösungs- und Fällungsmittels, die Methode der Fällung, die Temperatur und die Zeit, sondern vor allen Dingen die Polydispersität des zu untersuchenden Produktes. Diese bringt es mit sich, daß der Lösungszustand bei jedem Versuch ganz verschieden sein kann, was natürlich den Verlauf der Fraktionierung stark beeinflußt.

Wichtig für eine genaue Durchführung der Fraktionierung ist die von Rocha[13] erwähnte Tatsache, daß nicht in zu konzentrierten Lösungen gearbeitet werden darf. Hierbei reißen die zuerst ausfallenden Anteile kleinere Partikel mit, so daß nur eine oberflächliche Aufteilung durchgeführt werden kann. Andererseits erfordert ein Arbeiten in zu geringen Konzentrationen eine große Menge von Lösungs- und Fäl-

---

[12] Kumischel: Kol. chem. Beihefte. 26, 161 (1928).
Mc-Nally: J am. chem. Soc. 51, 3095 (1929).
J Ducleaux u. R. Nodzu: Rev. gen. des. coll. 7, 241 (1929).
Rocha: Kol. chem. Beih. 30, 230 (1930).
Zechmeister und Toth: Ber. dtsch. Ges. 64, 854 (1931).
Staudinger: Buch (Frak. v. Polystyrolen) S. 161.
F. Oth: Kunstseide, 14, 3 (1932), 468 (1930).
Herzog und Deripasko: Cell. chem. XIII, 25 (1932).
G. v. Schulz: C. 63 II, 1694.
Kern: Ber. 68, S. 1439 (1935).
Signer u. Liechti: Frak. v. Methylcellulose. (Demn. Ersch. Veröfftl. in Hel. chim. Acta).

[13] Siehe Lit.-Angaben S. 17.

lungsmittel, was die Abtrennung der ausgefällten Fraktion von den in Lösung gebliebenen Anteilen sehr erschwert.

Von großem Nachteil sind auch die schon bei geringen Temperaturschwankungen eintretenden Nachfällungen. Dadurch werden leicht die mengenmäßigen Anteile der einen oder anderen Fraktion zu groß, was für die weitere Durchführung der Fraktionierung sehr hindernd sein kann. Besonders ist dies dann der Fall, wenn eine Anzahl Fraktionen in direkter Reihenfolge hintereinander ausgefällt werden sollen. Aus den erwähnten Gründen ist es dabei erforderlich, daß die Temperatur genau beobachtet wird.

Von entscheidendem Einfluß ist auch das verwendete Lösungs- und Fällungsmittel. Naturgemäß wird jedes Lösungsmittel eine ganz bestimmte Lösefähigkeit für jede Substanz besitzen, die man nach einem Vorschlag von Kumischel[14] durch Bestimmung des sogenannten Schwellwertes genau charakterisieren kann. Darunter versteht man die Menge eines bestimmten Fällungsmittels, mit der die Koagulation eintritt, die man viskosimetrisch erfassen kann. Je schlechter das Lösungsvermögen eines Lösungsmittels ist, desto geringer ist der Schwellenwert. Auch die Fällungsmittel kann man bei Verwendung eines Lösungsmittels in eine Reihe ordnen. Infolgedessen wird man bei einer nur groben Fraktionierung mit starken Fällungsmitteln arbeiten, während bei einer eingehenderen Aufteilung keine so intensiven Fällungsmittel verwendet werden dürfen.

Einen großen Unterschied zeigen die einzelnen Fraktionen in der Form, in der sie sich aus der Lösung abscheiden. Die erste Fraktion fällt dabei immer als zusammenhängende gequollene Masse aus und erhält noch eine erhebliche Menge Lösungsmittel, während sich die zweite Fraktion in Form länglicher Stäbchen abscheidet. Die letzten Fraktionen fallen als weiße Flöckchen aus, die rasch zu Boden sedimentieren und nach dem Trocknen ein pulverförmiges Aussehen haben. Die Abtrennung der ausgefällten Fraktionen kann auf vier verschiedene Arten durchgeführt werden. Welche der Methode zu gebrauchen ist, ist von der Form abhängig, in der sich die betreffende Fraktion abscheidet. Kommt es darauf an, auch die letzten Reste einer durchgeführten Fraktionierung zu erfassen, so kann dies durch eine Vakuumverdampfung der Restlösung erreicht werden. Im allgemeinen lassen sich jedoch die niedrigsten Fraktionen durch eine Filtration auf der Nutsche isolieren. Wesentlich schwieriger ist die Abtrennung der ersten Fraktionen. Dabei kann einmal so vorgegangen werden, daß den ausgefällten Anteilen Zeit gelassen wird, sich am Boden des Gefäßes abzusetzen, worauf die überstehende klare Lösung durch Dekantieren abgetrennt werden kann. Allerdings läßt sich bei dieser Art der Ab-

[14] Siehe Lit.-Angaben S. 17.

trennung nicht vermeiden, daß immer eine geringe Nachfällung stattfindet, welche die mengenmäßigen Anteile dieser Fraktion zu groß werden läßt. Will man dies verhindern, so muß für eine sofortige Isolierung der Fraktion nach der Ausfällung gesorgt werden, was durch eine Zentrifugierung der gesamten Lösung erreicht werden kann.

Vorversuche.

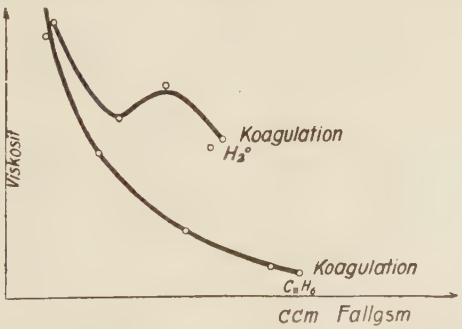
Vor der Durchführung der Fraktionierung wurden einige Kleinversuche angestellt, die in der Hauptsache eine Ermittlung des günstigsten Lösungs- und Fällungsmittels, sowie eine Bestimmung des besten Konzentrationsbereiches, in dem die Fällungen durchzuführen sind, bezweckten.

Da man die Lösungsmittel in ihrem Lösungsvermögen für Azetylzellulosen nach ihrem Schwellwert ordnen kann, so muß eine ähnliche Charakterisierung auch für Fällmittel möglich sein. Von dieser Überlegung ausgehend, wurden bei einer Anzahl Fällmittel der Schwellwert nach der Versuchsanordnung von Rocha[15] bestimmt. Diese kann man danach, das stärkste Fällmittel zuerst genannt, wie folgt ordnen:

Wasser
Petroläther
Toluol
Methylalkohol
Benzol.

Als Lösungsmittel wurde dabei Azeton für Diacetat und Dioxan für Triacetat verwendet. Der Verlauf der Viskosität bei Zusatz von Wasser und Benzol ist in Figur 1 aufgetragen.

Figur 1: Bestimmung des Schwellenwertes von Wasser und Benzol.



Man erkennt, daß Wasser ein viel intensiveres Fällungsmittel als Benzol sein muß, da der Schwellwert schon bei geringerer Zugabe von

[15] Rocha: Kolloid chem. Beihefte, 30, 230 (1930).

Wasser erreicht wird. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß dieser für jede technische Azetylzellulose unter denselben Bedingungen immer ein anderer sein wird. Dies dürfte jedoch keine Rolle spielen, da sämtliche Vorversuche mit ein und demselben technischen Zellit durchgeführt wurden.

In diesem Zusammenhang bedarf auch noch folgender Befund einer Erwähnung, obwohl dieser in noch erhöhterem Maße von der großen Inhomogenität der einzelnen Zellulosepräparate abhängig sein wird.

Tabelle 4

	Durchflußzeit in sec.	
	Frakt. A	Frakt. B
Wasser	288	189
Petroläther	281	210
Toluol	301	176
Methylalkohol	314	196
Benzol	309	201

In Tabelle 4 sind die Durchflußzeiten von zwei Fraktionen aufgetragen, die aus einer azetonischen 2prozentigen Lösung eines technischen Diacetates mit den verschiedensten Fällungsmittel ausgefällt worden sind. Da in jedem dieselbe Menge Fällungsmittel zugegeben und unter sonst gleichen Bedingungen gearbeitet wurde, so sind die verschiedenen Viskositäten durch die Unterschiede der Schwellwerte, der einzelnen Fällungsmittel, zu erklären. Es besteht die Möglichkeit, daß selbst bei der sorgfältigsten Zugabe des Wassers, die Fällung doch so intensiv ist, daß kleinere Anteile mitgerissen werden, die die Viskosität dieser Fraktion erniedrigen. Bei Methylalkohol und Benzol ist das nicht der Fall, infolgedessen werden dabei für die Durchflußzeiten höhere Werte gefunden.

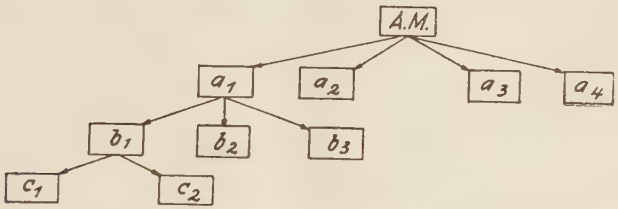
Auf Grund dieser Versuche wurde festgestellt, daß sich zur Durchführung der fraktionierten Fällung bei Diacetaten das System Azeton Benzol und bei Triacetaten Dioxan Methylalkohol am besten eignet. Um zu verhindern, daß bei der Ausfällung der letzten Anteile das Volumen der Lösung zu groß wird, kann hierbei Petroläther als stärkerwirkendes Fällungsmittel genommen werden. Von einer Verwendung von Wasser wurde abgesehen, da hierbei immer mit der Möglichkeit einer partiellen Verseifung gerechnet werden muß. Der Azetylgehalt ist aber, wie später gezeigt wird, von Einfluß auf die Stärke der Doppelbrechung.

Diese Vorversuche haben ferner ergeben, daß Konzentrationen von 2—5 % für die hier geforderten Zwecke am günstigsten sind. Es wurden daher alle Fraktionierungen in diesen Verdünnungen durchgeführt.

Handelt es sich darum, grobdisperse Anteile durch Fraktionierung anzureichern, so kann, wie ein paar Kleinversuche zeigten, die Trennung der ausgefällten Fraktion durch Absitzenlassen herbeigeführt werden. Die niedrigen Fraktionen können durch einfache Filtration isoliert werden. Will man dagegen eine eingehendere Aufteilung durchführen, so muß die Ausfällung aus den schon erwähnten Gründen durch Zentrifugierung entfernt werden. Versuche mit einem besonders konstruierten Filtertopf, wobei bis zu 4 Atmosphären Druck gearbeitet wurde, führten zu keinem Ergebnis, da das Filter sich schon nach einigen Kubikzentimeter Durchlauf verstopfte und dadurch ein weiteres Filtrieren vollkommen unmöglich machte.

Beschreibung der Versuche

Die Fraktionierungen wurden nach folgendem Schema durchgeführt:



In diesem geben die kleinen Buchstaben jeweils an, zu welcher Fraktionsgruppe das entsprechende Produkt gehört, während die Zahl die Reihenfolge innerhalb dieser Gruppe anzeigt.

Die ausgefällten Fraktionen wurden in Azeton aufgelöst und die 12- bis 15%igen Lösungen zu einem Film auf eine Glasplatte ausgegossen und eingetrocknet. In dieser Form wurden sie für die später durchzuführenden Untersuchungen im Strömungsfeld und in der Zentrifuge aufgehoben.

Zur Darstellung der Fraktion b_1 aus a_1 wurde so verfahren, daß ein Teil der Ausfällung gleich wieder in der erforderlichen Menge Azeton gelöst wurde, worauf diese Lösung auf dem üblichen Wege weiter fraktioniert wurde. Auf dieselbe Art wurde auch die Herstellung der Fraktionen c_1 aus b_1 durchgeführt.

Sämtliche Lösungsmittel und Fällungsmittel sind vor Gebrauch durch fraktionierte Destillation gereinigt worden. Bei der Destillation von Dioxan wurde dabei nach einem Verfahren von Anschütz und Broecker[16] gearbeitet, das eine genügend genaue Abtrennung von den Verunreinigungen in der Hauptsache Äthylenacetal gestattet.

---

[16] Ber. 59, 2844 (1926).

Fraktioniert wurden folgende Produkte:

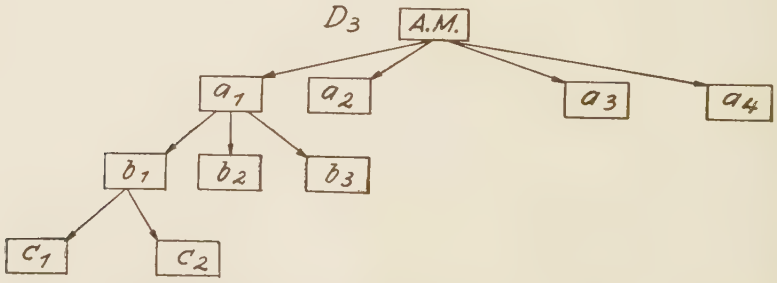
Tabelle 5

No.	η spez. / Cgm	% Essigs.	Verhalten im Strömungsfeld	Katalys.	Ort der Herstellung
D_3	56,9	54,1	Starke Strömungs≈ doppelbrechung	H_2SO_4	Rhodiaseta Freiburg
D_6	52,5	54,4	Schwache Strömungs≈ doppelbrechung	H_2SO_4	Rhodiaseta Lyon
D_8	53,4	53,8	Schwache Strömungs≈ doppelbrechung	$Zn Cl_2$	Wacker München
T_1	52,3	59,4	Starke Strömungs≈ doppelbrechung	H_2SO_4	Rhodiaseta Freiburg
DI-III	D I = 65,0 D II = 49,1 D III = 33,3			H_2SO_4	Labor. Produkte

Fraktionierung eines Diacetates D_3
(Starke Strömungsdoppelbrechung)

Bei der Durchführung dieser Fraktionierung sollte versucht werden, ob die bei diesem Acetat festgestellten gröberen Anteile in irgendeiner Fraktion angereichert werden können. Diese müßte denn eine besonders starke Doppelbrechung zeigen.

Fraktionierschema:



40 g Substanz wurden durch 36stündiges Rollen in 800 ccm Azeton aufgelöst und dann durch Filtration in einem Filtertopf bei 2 Atmosphären Druck von den nicht in Lösung gegangenen Anteilen abgetrennt. Diese betrugen ca. 0,3 % und wurden nicht weiter untersucht.

a_1 720 ccm Benzol unter dauerndem Rühren tropfenweise zugegeben. Ausfällung hatte sich nach 10stündigem Stehen am Boden abgesetzt. Überstehende klare Lösung durch Dekantieren abgetrennt.

a_2 Dazu 250 ccm Benzol gegeben. Abdekantieren war nach 5 Stunden möglich.

a_3 300 ccm Benzol zur Lösung gegeben. Diese Fraktion schied sich in Form länglicher Teilchen ab. Schon nach kurzer Zeit waren diese zu Boden sedimentiert und gestatteten so eine einfache Abtrennung.

a_4 Diese Fraktion wurde erhalten, indem die ganze Lösung mit einem Überschuß von Petroläther versetzt wurde. Die Abtrennung wurde durch Filtrieren auf der Nutsche erreicht.

b_1 Ein Teil der Fraktion a_1 in 400 ccm Azeton aufgelöst und unter Rühren tropfenweise 120 ccm Benzol zugegeben. Nach achtstündigem Stehen konnte diese Fraktion durch Abgießen der darüber stehenden klaren Lösung isoliert werden.

b_2 Zur Lösung 450 ccm Benzol gegeben. Die Ausfällung dieser Fraktion sedimentierte genau wie a_3 schnell zu Boden und gestattete so eine einfache Abtrennung.

b_3 Mit Überschuß von Petroläther versetzt und Ausfällung auf der Nutsche abgetrennt.

c_1 Ein Teil der Fraktion b_1 in 200 ccm Azeton aufgelöst und tropfenweise 150 ccm Benzol zugegeben. Nach 10stündigem Absitzen Weiterverarbeitung wie bei a_1 und b_1.

c_2 Zugabe von 500 ccm Benzol ließen den größten Teil der in Lösung gebliebenen Anteile ausfallen. Eine Aufarbeitung des Rückstandes aus D_3 c_3 erwies sich als nicht mehr lohnend, zumal die Durchführung der Fraktionierung für die geforderten Zwecke genügte.

Zur Farbe der einzelnen Fraktionen sei bemerkt, daß jeweils die ersten Fraktionen der einzelnen Gruppen, in der Reihenfolge a_1, b_1, c_1, immer tiefer gelbstichig sind, was wohl auf die Anhäufung von Verunreinigungen zurückzuführen sein dürfte. Die übrigen Fraktionen haben dagegen eine reinweiße Farbe.

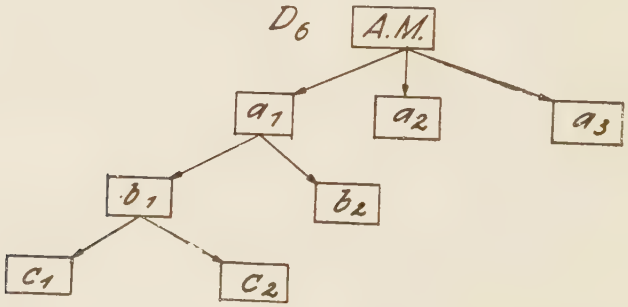
Tabelle 6

No. D 3	ccm Fällgsm.	Ausbeute in g	% Essigs.	rel. Visk.
a_1	720	4,5	54,4	7,0
a_2	250	3,7	54,1	5,5
a_3	300	5,1	53,9	3,1
a_4		2,5	54,2	2,6
b_1	120	6,2	53,6	7,3
b_2	450	6,1	54,1	4,3
b_3		2,0	54,2	3,9
c_1	200	3,1	54,2	9,1
c_2	500	4,7	53,7	6,7

Fraktionierung eines Diacetates
(Schwache Strömungsdoppelbrechung)

Diese fraktionierte Ausfällung wurde ausgeführt, um das Verhalten der Fraktion eines Acetates mit schwacher Strömungsdoppelbrechung untersuchen zu können.

Fraktionierschema:



40 g in 800 ccm Azeton durch 24stündiges Rollen gelöst und im Filtertopf bei 2 Atmosphären Druck gereinigt.

a_1 Unter dauerndem Rühren zur Lösung 800 ccm Benzol gegeben. Nach 7 Stunden konnte die überstehende klare Lösung durch Dekantieren abgetrennt werden.

a_2 Diese Fraktion wurde durch Ausfällung mit 600 ccm Benzol dargestellt. Sie schied sich in langen Nädelchen ab, die eine einfache Abtrennung wie bei D_3a_3 und D_3b_2 zuließen.

a_3 Mit Überschuß von Petroläther versetzt und aus gefallenen Anteilen durch einfache Filtration abgetrennt. Die noch geringen in Lösung gebliebenen Anteile wurden verworfen.

b_1 Ein Teil von a_1 in 300 ccm Azeton gelöst. Ausfällung wurde durch Zugabe von 250 ccm Benzol erreicht. Nach 6 Stunden hatte sich diese am Boden des Gefäßes abgesetzt.

b_2 Überschuß von Petroläther zugegeben und wie gewöhnlich weiter behandelt.

c_1 Ein Teil von b_1 in 200 ccm Azeton gelöst und mit 150 ccm Benzol versetzt. Nach achtstündigem Stehen Isolierung dieser Fraktion auf dem üblichen Wege durchgeführt.

c_2 Mit 300 ccm Benzol ausgefällt, wobei sich diese Fraktion ebenfalls wie a_3 abscheidet.

Der Rückstand von den Fraktionen D_6b_2 und D_6c_2 wurde mit einem Überschuß von Petroläther versetzt. Die dabei ausfallenden Anteile erwiesen sich als zu gering und konnten verworfen werden.

Tabelle 7

Fraktionierung des Acetates D_6

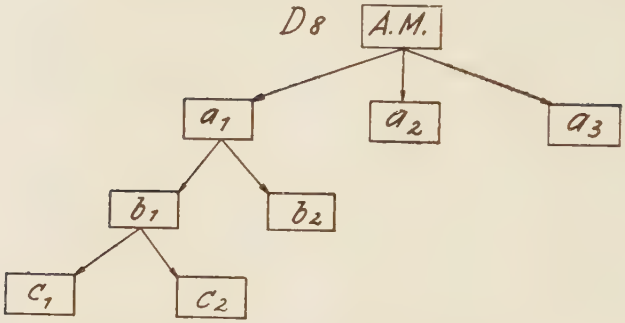
No. D_6	ccm Fällgsm.	Ausbeute	% Essigs.	rel. Visk.
a_1	800	4,4	54,1	6,8
a_2	600	6,8	54,4	5,4
a_3		2,4	54,4	3,3
b_1	250	4.9	53,8	7,1
b_2		8,1	53,9	5,1
c_1	150	6,1	54,0	7,8
c_2	300	8,3	54,2	4,9

Fraktionierung eines Diacetates D_8

(Schwache Strömungsdoppelbrechung)

Aus denselben Gründen wie die vorhergehende Fraktionierung wurde auch diese durchgeführt.

Fraktionierschema:



40 g in 800 ccm Azeton durch 38stündiges Rollen gelöst und wie bei den anderen Ansätzen durch Filtration im Filtertopf von den nicht in Lösung gegangenen Anteilen abgetrennt.

a_1 Zur Lösung unter dauerndem Rühren 800 ccm Benzol gegeben. Ausfällung wurde durch Abdekantieren isoliert.

a_2 Zur Darstellung dieser Fraktion wurde die klare Lösung mit 250 ccm Benzol versetzt.

a_3 Überschuß von Petroläther zugegeben und die Ausfällung durch Filtration auf der Nutsche abgetrennt.

b_1 Ein Teil der Fraktion a_1 wurde in 40 ccm Azeton gelöst und diese Fraktion mit 300 ccm Benzol ausgefällt.

b_2 250 ccm Benzol zugegeben und Ausfällung absitzen gelassen. Die noch in Lösung gebliebenen Anteile waren sehr gering und wurden nicht mehr weiter ausgefällt.

Tabelle 8

Fraktionierung des Diacetates D_8

No. D_8	ccm Fällgsm.	Ausbeute	% Essigs.	rel. Visk.
a_1	800	7,9	54,8	7,5
a_2	250	8,3	54,9	7,1
a_3		5,9	54,5	6,4
b_1	300	4,8	54,6	8,3
b_2	250	4,5	54,4	7,1
c_1	150	2,1	55,0	9,1
c_2		2,3	54,8	8,6

c_1 Ein Teil von b_1 in 200 ccm Azeton gelöst und mit 150 ccm Benzol ausgefällt. Aufarbeitung wie gewöhnlich.

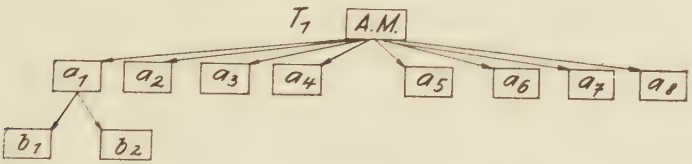
c_2 Die klare Lösung von c_1 mit Petroläther versetzt und die Ausfällung durch Filtration auf der Nutsche abgetrennt.

Die bis hierher durchgeführten Fraktionierungen sollten eine Anreicherung der schwerstlöslichen Anteile herbeiführen. In den folgenden Ausfällungen soll versucht werden, durch Fraktionierung eine polymerhomologe Reihe darzustellen.

Fraktionierung eines Triacetates

Hierbei mußte die Fraktionierung so geleitet werden, daß eine Anzahl Fraktionen in direkter Reihenfolge hintereinander dargestellt werden konnten. Dies machte eine ganz besondere Temperaturkonstanz und eine sehr geringe Anfangskonzentration erforderlich. Schon ganz kleine Temperaturschwankungen nach oben oder unten veranlassen eine Nachfällung, wodurch die mengenmäßigen Anteile der zuerst gewonnenen Fraktionen zu groß würde. Unter Berücksichtigung dieser Umstände war es möglich, eine Anzahl von Fraktionen darzustellen, die in ihren Viskositäten Unterschiede zeigten und in ihrer Reihenfolge eine polymerhomologe Reihe darstellten.

Fraktionierschema:



25 g wurden in 1200 ccm Dioxan gelöst und 36 Stunden geschüttelt. Die hierbei nicht in Lösung gegangenen geringen Anteile konnten durch Zentrifugierung der gesamten Lösung entfernt werden. Sie betrugen etwa 0,4 %.

a_1 Unter dauerndem Rühren wurden 980 ccm Methylalkohol tropfenweise zugegeben. Die dabei auftretende Fällung ließ sich durch Zentrifugierung abtrennen.

a_2 45 ccm Methylalkohol zugegeben und Ausfällung abzentrifugiert.

a_3 Diese Fraktion fiel schon nach Zugabe von 40 ccm aus und ließ sich in der Zentrifuge abtrennen.

a_4 Eine über Nacht eingetretene Nachfällung konnte durch Zugabe von 20 ccm Dioxan wieder in Lösung gebracht werden. Mit 50 ccm Methylalkohol konnte diese Fraktion dargestellt werden

a_5 Schon nach Zugabe von 20 ccm Fällungsmittel trat eine Trübung auf, die sich durch Zentrifugierung abtrennen ließ. Diese geringe Menge Fällungsmittel läßt annehmen, daß diese Ausfällung noch zu der Fraktion T_1a_4 zu rechnen ist. Durch eine spätere Viskositätsmessung wurde dies bestätigt.

a_6 Mit 50 ccm Methylalkohol wurde diese Fraktion gewonnen.

a_7 Erst nach Zugabe von 150 ccm Fällungsmittel trat eine Trübung auf, die rasch zu Boden sedimentierte und so einfach abgetrennt werden konnte.

a_8 Ein Versuch ergab, daß erst mit 40 ccm Fällungsmittel zu 10 ccm Lösung eine Ausfällung eintrat. Da durch Zugabe dieser großen Mengen Fällungsmittel das Volumen der Lösung zu groß sein würde, konnten die letzten Anteile durch eine Vakuumdestillation bei 4 mm Druck als Rückstand dargestellt werden.

b_1 Ein Teil der Fraktion T_1a_1 wurde in 200 ccm Dioxan gelöst. 170 ccm Fällungsmittel zugegeben und diese Fraktion isoliert, indem die klare Lösung, genau wie bei den früheren Fraktionierungen, durch Dekantieren abgetrennt wurde.

b_2 Mit 50 ccm Methylalkohol ausgefällt. Abtrennung wie gewöhnlich.

b_3 Die letzte Fraktion wurde mit 200 ccm Methylalkohol dargestellt. Die dann noch in Lösung befindlichen geringen Anteile wurden verworfen.

Tabelle 9

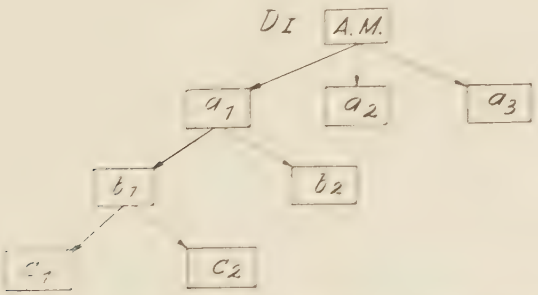
Fraktionierung des Triacetates T_1

No. T_1	ccm Fällgsm.	Ausbeute	% Essigs.	rel. Visk.
a_1	980	4,8	58,5	13,5
a_2	45	2,5	59,2	12,3
a_3	40	1,7	58,9	11,3
a_4	50	2,25	58,4	10,6
a_5	20	1,55	59,1	10,3
a_6	50	2,95	58,8	9,5
a_7	150	4,25	58,5	7,1
a_8	Vak. Dest.	1,8	59,4	5,0
b_1	170	0,82	58,6	19,1
b_2	50	0,95	58,8	11,6
b_3	200	1,71	58,2	8,3

Um eine noch größere polymerhomologe Reihe zu bekommen, wurden die drei, durch verschiedene Azetylierungsdauer hergestellten Acetate (Seite 16), einer Fraktionierung unterworfen. Dabei galt es, die Fraktionierung so durchzuführen, daß aus dem höchstviskosten Produkt die höchstmolekularsten und aus dem niedervikosten Acetat die niedermolekularsten Anteile isoliert werden können. Es galt vor allen Dingen, darauf zu achten, nicht zu stark abgebaute Produkte zu erhalten, da infolge der zu erwartenden, geringen Doppelbrechung, deren Verhalten im Strömungsfeld nicht mehr zu untersuchen ist, während die obere Grenze durch das nicht mehr in Lösung gehen der zuerst ausgefällten Anteile, sowie dem starken Abbau der Zellulose beim Azetylieren, festgelegt ist. Auf diese Art gelang es, wie unten gezeigt wird, eine Anzahl Produkte zu erhalten, die in ihren Viskositäten Unterschiede aufweisen, und die bezüglich ihres Ausgangsmaterials, Herstellungsverfahren und Methode der Fraktionierung genau definiert sind. Besonders diese letzteren Tatsachen erwiesen sich bei den Untersuchungen dieser Substanzen im Strömungs- und Zentrifugalfeld als sehr wertvoll und erleichterten die Deutung einiger Meßergebnisse nicht unwesentlich.

Fraktionierung von D I

Fraktionierschema:



Es wurden 25 g in 400 ccm Azeton durch 24stündiges Rollen gelöst und die nicht in Lösung gegangenen Anteile wie üblich abgetrennt (ca. 0,4 %).

a_1 350 ccm Benzol unter Rühren hinzugegeben. Nach 8 Stunden konnte die darüberstehende klare Lösung durch Dekantieren abgetrennt werden.

a_2 Tropfenweise mit 130 ccm Fällungsmittel versetzt. Diese Fraktion schied sich in Form länglicher Stäbchen ab, die rasch zu Boden sedimentierten und so eine einfache Trennung gestatteten.

a_3 Überschuß von Benzol zugegeben und die ausgefallene Fraktion durch Filtrieren auf der Nutsche abgetrennt.

b_1 Ein Teil der Fraktion a_1 in 300 ccm Azeton gelöst und Ausfällung mit 270 ccm Benzol durchgeführt.

b_2 Nach Zugabe von 320 ccm Benzol konnte diese Fraktion dargestellt werden. Art der Ausfällung genau wie a_2.

c_1 Nach Auflösen eines Teiles der Fraktion b_1 in 300 ccm wurden zu der Lösung 250 ccm Fällungsmittel gegeben. Nach 10stündigem Stehen hatte sich die Ausfällung am Boden des Gefäßes abgesetzt.

c_2 Unter Rühren mit 370 ccm Benzol versetzt und wie üblich abgetrennt.

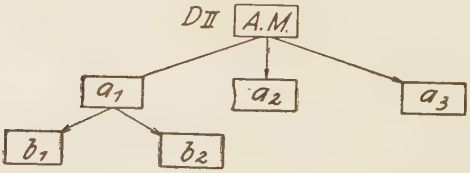
Tabelle 10

Fraktionierung von D I

No. D_1	ccm Fällgsm.	Ausbeute	% Essigs.	Mol. Gew.
a_1	350	4,4	54,0	55800
a_2	130	6,3	53,8	53400
a_3		1,0	54,1	21900
b_1	270	2,7	54,5	83000
b_2	320	1,3	53,9	53600
c_1	250	5,1	53,7	117000
c_2	370	0,8	54,0	74400

Fraktionierung von D II

Fraktionierschema:



Unter dauerndem Rollen wurden 25 g in 400 ccm Azeton gelöst und die erhaltene Lösung durch Filtration im Filtertopf bei einer Atmosphäre Druck gereinigt.

a_1 Tropfenweise unter Rühren 350 ccm Benzol zugegeben. Nach 10stündigem Stehen hatte sich die Ausfällung am Boden abgesetzt.

a_2 Durch Fällung mit 400 ccm Benzol wurde diese Fraktion gewonnen, deren Abtrennung sich genau wie bei D a_2 als sehr einfach erwies.

a_3 Um auch die letzten Anteile auszufällen, wurde ein Überschuß von Petroläther zugegeben.

b_1 Ein Teil der Fraktion a_1 in 300 ccm Azeton gelöst und 285 ccm Fällungsmittel tropfenweise zugegeben. Abdekantieren der darüberstehenden klaren Lösung gestattete Isolierung dieser Fraktion.

b_2 Da eine weitere Unterteilung dieses Acetates sich als nicht mehr erforderlich erwies, wurde die Lösung mit 320 ccm Benzol versetzt, worauf bis auf kleine Mengen eine vollkommene Ausfällung eintrat. Abtrennung durch Filtration auf der Nutsche.

Tabelle 11

Fraktionierung des Acetates D II

No. D_{II}	ccm Fällgsm.	Ausbeute	% Essigs.	Mol. Gew.
a_1	350	6,5	54,3	70000
a_2	400	5,7	53,7	42100
a_3		2,7	54,1	23700
b_1	280	4,1	53,8	79500
b_2	320	3,3	54,0	58600

Fraktionierung von D III

Fraktionierschema:

Aus den schon eingangs erwähnten Gründen wurde die Fraktionierung dieses Acetates so geleitet, daß die mengenmäßigen Anteile der niedermolekularen Produkte möglichst groß ausfielen.

20 g in 400 ccm Azeton gelöst und durch Filtration im Filtertopf gereinigt.

a_1 Zugabe von 390 ccm Benzol ließen diese Fraktion ausfallen. Die Abtrennung von den in Lösung gebliebenen Anteilen konnte schon nach einer Stunde durchgeführt werden, da die Ausfäl-

lung viel schneller als die a_1-Produkte der anderen Acetate zu Boden sedimentierte.

a_2 Unter Rühren 100 ccm Benzol zugegeben und Abtrennung durch Dekantieren erreicht.

a_3 Mit 200 ccm Benzol wurde diese Fraktion dargestellt, deren Abscheidung wie üblich durchgeführt werden konnte.

a_4 Die Lösung wurde mit einem großen Überschuß von Petroläther versetzt und die Fraktion auf der Filternutsche abgetrennt.

Tabelle 12

Fraktionierung des Acetates D III

No. D III	ccm Fällgsm.	Ausbeute	% Essigs.	Mol-Gew.
a_1	390	5,7	54,7	62800
a_2	100	4,3	54,2	43500
a_3	200	6,7	54,2	34000
a_4		1,5	53,8	19700

Nach dem Schema auf Seite 33 konnte aus diesen Fraktionen eine polymerhomologe Reihe zusammengestellt werden. Da bei einigen Substanzen dasselbe Mol-Gewicht gefunden wurde, so wurden diese wie ebenfalls aus dieser Anordnung zu entnehmen, zusammengegeben.

Über die bei den Fraktionierungen gemachten Erfahrungen kann folgendes gesagt werden:

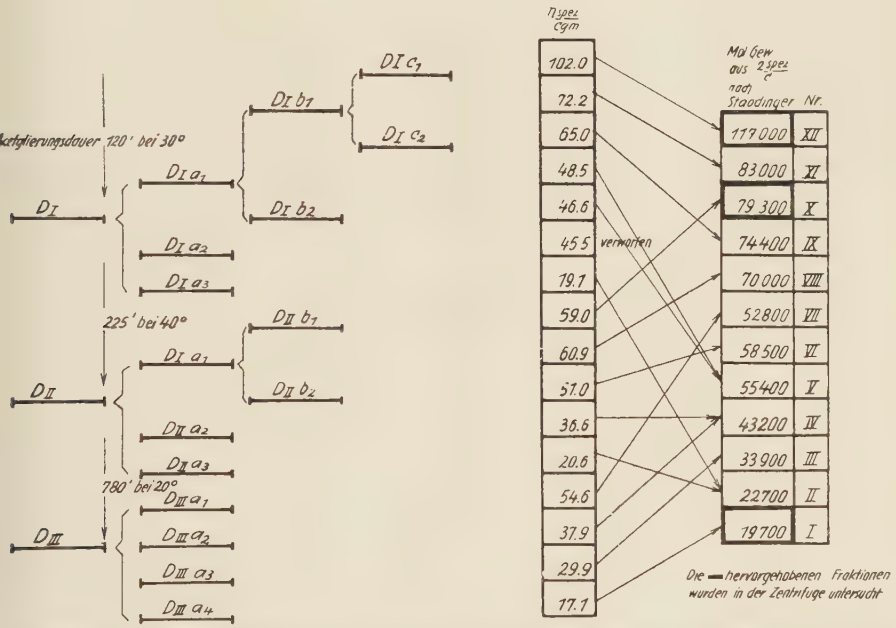
1. Es ist möglich, Zelluloseacetate durch fraktionierte Ausfällung in eine Reihe von Produkten zu zerlegen, die sich in ihren Viskositäten voneinander unterscheiden, und zwar so, daß die zuerst ausfallenden Anteile immer höher viskos sind.
2. Der Azetylgehalt zeigt keinen Unterschied bei den verschiedenen Fraktionen. Das Ergebnis ist besonders interessant, im Vergleich zu einer Fraktionierung von Methylzellulosen[17]. Diese sind durch heterogene Methylierung im Faserverband hergestellt. Eine Fraktionierung ergab einen systematischen Gang des Methoxylgehalts.
3. Die Art der Ausfällung ist grundverschieden. Die zuerst ausfallenden Anteile schieden sich in stark gequollener fast flüssiger Form ab. Die Ausfällung sinkt nur langsam zu Boden und ist schwer abzutrennen. Die zweite Fraktion fällt in Form weißer, kleiner

[17] Siehe eine am Ende des Jahres erscheinende Veröffentlichung von Signer und Liechti im Hel. Chim. Acta.

Stäbchen aus, während die dritte Fraktion sich in weißen Flöckchen abscheidet, die sich durch einfache Filtration abtrennen lassen.

Die bis hierher aufgezählten Beobachtungen sind schon in einer Anzahl anderer Untersuchungen über die fraktionierte Fällung erwähnt und konnten im wesentlichen durch diese Arbeit bestätigt werden. Von besonderem Interesse dürften aber noch folgende Befunde sein.

Je stärker der Abbaugrad eines Zellulosederivates ist, was durch vergleichende Viskositätsmessungen festgestellt werden kann, desto



Schema zur Herstellung der polymer-homologen Reihe aus den Fraktionen

geringer sind die Unterschiede in der Art der Ausfällung der einzelnen Fraktionen. So konnte bei der Fraktionierung von D III (Seite 31) gezeigt werden, daß die Fraktion a_1 viel rascher zu Boden sedimentiert, hierin viel eher den Fraktionen D I a_2 (Seite 29) und D II a_2 (Seite 30) als den Fraktionen D I a_1 (Seite 29) und D II a_1 (Seite 30) ähnelt. Daraus geht hervor, daß die verschiedene Art der Ausfällung nicht auf Mizellbildung, Assoziationskräfte oder irgendwelche Verunreinigung zurückzuführen ist, sondern hauptsächlich durch die verschiedene Kettenlänge der Moleküle bedingt ist.

Bei der Fraktionierung von technischen Azetylzellulosen gleicher Viskosität war es auffallend, daß die Ausfällung erst bei verschiedenen Quantitäten Fällungsmittel einsetzte. (Fraktionierung von D_3 Seite 22, D_6 Seite 24, D_8 Seite 26, T_1 Seite 27). Hierfür geben die Messungen der Strömungsdoppelbrechung und der Sedimentation eine befriedigende Erklärung. Es zeigt sich nämlich mit diesen Methoden, daß die Produkte mit leichter Ausfällbarkeit noch grobdisperse, mizellare Anteile enthalten. Diese sind offenbar schwer löslich, fallen mit wenig Fällmittel schon aus und veranlassen dann die Fadenmoleküle zum Mitfällen.

Allgemeines über Methoden der Molekulargewichtsbestimmung bei hochpolymeren Stoffen

Die Anwendung der klassischen Methoden der Mol-Gewichtsbestimmung ist im Gebiet der hochmolekularen Stoffe unmöglich, weil nur in Verdünnungen von Bruchteilen eines Prozentes ideal verdünnte Lösungen vorliegen. In diesen niedrigen Konzentrationen sind jedoch bei den kryoskopischen und ebullioskopischen Methoden die Effekte zu gering, um einwandfreie Aussagen zu gestatten. Lediglich im Gebiet der hemikolloiden Stoffe, also bei einem Mol-Gewicht von nur einigen Tausenden, kann in Konzentrationen gearbeitet werden, die eine genügend große Depression ergeben.

So hat Staudinger[18] kryoskopische Messungen an hemikolloiden Triazetylzellulosen vorgenommen, die auch in den verschiedensten Konzentrationen übereinstimmende Mol-Gewichte ergaben. Bei den eukolloiden Stoffen jedoch muß zur Erfüllung der Forderung ideal verdünnter Lösungen in sehr viel geringeren Konzentrationen gearbeitet werden, wodurch die beobachtete Depression infolge ihrer Kleinheit nur sehr ungenau meßbar ist. Aus diesen Gründen, sowie auch aus der Tatsache, daß durchgeführte Messungen nur sehr schwer zu reproduzieren sind, wird von einer großen Anzahl von Forschern, wie Staudinger, Meyer, Mark[19] usw. die Kryoskopie für die Mol-Gewichtsbestimmung eukolloider Stoffe abgelehnt.

Im Gegensatz dazu stehen die Ansichten von Heß[20], der durch eine verbesserte Versuchsanordnung[21] und Erweiterung des Versuchsmaterials zu dem Schluß kommt, daß durch kryoskopische Messungen eine Mol-Gewichtsbestimmung bei den hochmolekularen Stoffen möglich sein soll. Bei der Untersuchung von Azetylzellulosen in Eisessig[22] fand er, daß diese sich bei Verdünnen der Lösung bis zu den kleinsten Bausteinen dispergieren. Genauere Messungen ergaben, daß geringe Wasserspuren[23] die abnorm hohe Depression der Azetylzellulose in Eisessig

---

[18] Staudinger: Buch S. 453.
[19] Meyer u. Mark: Ber. 61 1939 u. 1946 (1918).
[20] Heß: Die Chemie der Cellulose, Leipzig 1928 S. 590.
[21] Heß und Schulze: Liebigs Ann. 448 99 (1926) 455 81 (1927).
[22] Heß: Ber. dtsch. chem. Ges. 54 2867 u. 2884 (1921).
[23] Heß: Ber. dtsch. chem. Ges. 63 518 (1930).

verursachen. Auch Freudenberger[24] und Mitarbeiter fanden, daß Azetylzellulose in Eisessig Depressionen ergeben, doch führen sie diese auf methodische Fehler und andere Störungsquellen zurück. Dieser Effekt kann aber auch noch durch eine andere Ursache hervorgerufen werden. Es ist möglich, daß das Auflösen einer Substanz Veränderungen der Lösungsmittelmoleküle mit sich bringt, die diese hohen Depressionen zur Folge haben. Über die Bildung von Assoziaten in Lösungen haben Meisenheimer und Dorner[25] eingehende Untersuchungen angestellt. Ferner ist zu bezweifeln, ob bei den Konzentrationen von 0,1 bis 0,6 %, in denen Heß arbeitet, noch ideal verdünnte Lösungen vorliegen. Dieselben Betrachtungen gelten auch für die Ebullioskopie, so daß die starken Zweifel, die viele Forscher in der Brauchbarkeit dieser Methoden für Mol-Gewichtsbestimmungen hochpolymerer Stoffe hegen, voll berechtigt sind. Ihre Leistungsfähigkeit bei hemikolloiden Stoffen sind durch die Untersuchungen Staudingers[26] bewiesen, dagegen dürfen diese Feststellungen nicht in das Gebiet der eukolloiden Stoffe übertragen werden.

Auch die direkte Bestimmung des osmotischen Druckes unter Verwendung einer semipermeablen Membran muß in ihrer Gültigkeit für das Gebiet der hochmolekularen Stoffe eine Anzahl Einschränkungen erfahren. Zwar können wegen größerer experimenteller Ausschläge verdünntere Lösungen untersucht werden, aber in das Gebiet der ideal verdünnten Lösungen kommt man doch noch nicht. Sehr störend ist die lange Versuchsdauer, und besonders die Verwendung einer osmotischen Zelle bereitet zahlreiche Schwierigkeiten. Die Herstellung selektiv permeabler Membranen für viele Lösungsmittel ist sehr schwierig und hängt davon der Wert der ganzen Methode ab. Immerhin ist man heute doch auf diesem Gebiet so weit fortgeschritten, daß den direkt osmotischen Messungen eine wachsende Bedeutung beigelegt werden kann. Während G. V. Schulz[27] eine theoretische Formel zur Extrapolation in große Verdünnungen angibt, ist es A. Dobry[28] gelungen, eine Apparatur zu konstruieren, die eine Messung in den niedrigsten Konzentrationen ermöglicht.

Das teilweise Versagen der klassischen Mol-Gewichtsmethoden hat dazu geführt, eine Anzahl anderer Methoden auszuarbeiten, die mehr dem Charakter der hochmolekularen Stoffe angepaßt sind. Eine Methode, die in der letzten Zeit ein gewisses Aufsehen erregt hat, ist die Be-

---

[24] Freudenberger u. Bruch: Ber. 63 535 (1930).
[25] Meisenheimer und Dorner: Liebigs Ann. 482 130 (1930).
[26] Staudinger: Ber. dtsch. chem. Ges. 62 241 (1929).
— Hel. chem. Acta 12 934 (1929).
— Liebigs Ann. 468 1 (1929).
[27] G. V. Schulz: Z. phys. chem. Abt. A 158, 237, 59, 374, 160, 409.
[28] A. Dobry: J. chim. physique 32, 46, 1935.

stimmung osmotischer Drucke[29] durch isotherme Destillation. Dabei mißt man die Lösungsmitteldestillation, die infolge des Unterschiedes in der Dampfspannung von Lösung und Lösungsmittel auftritt. Die Dampfphase übernimmt dabei die Rolle der semipermeablen Membran. Der Vorteil dieser Methode ist der Fortfall der Membran, von Nachteil dagegen die Kompliziertheit der Gesamtapparatur, sowie die Tatsache, daß die Dampfspannung einer ganzen Anzahl von Lösungsmitteln sehr klein ist.

Mit dieser Methode hat Ulmann[30] bei Azetylzellulosen Effekte bekommen, die er auf stufenweise Dissoziation zurückführt und die in einer 0,1prozentigen Lösung ein Bioseanhydrid ergeben. Genau wie bei den kryoskopischen Untersuchungen von Heß, so besteht auch hier die Möglichkeit, daß Assoziationen der Lösungsmittelmoleküle für diesen Effekt verantwortlich zu machen sind. Nach den Ergebnissen von Ulmann müßte beim Auflösen und wieder Ausfallen von Zelluloseacetaten die Viskosität dieser Produkte eine andere sein, was, wie Staudinger[31] fand, nicht der Fall ist. Es ist wohl kaum anzunehmen, daß die einzelnen Bioseanhydrideinheiten, falls solche überhaupt vorliegen, sich wieder zu denselben Gebilden vereinigen. Eine Deutung dieser Befunde wird wohl erst dann möglich sein, wenn durch die Untersuchung anderer Systeme die Kenntnisse über die Methode der isothermen Destillation weiter vervollständigt sein werden.

Durch Untersuchung polymerhomologer Reihen hochmolekularer Stoffe kommt Staudinger zur Aufstellung der Beziehung $\frac{\eta\,\text{spez}}{\text{Cgm}} = K_m \cdot M$ (K_m = charakteristische Größe einer polymerhomologen Reihe. c = Konz. einer grundmol. Lösung). Dieses Viskositätsgesetz hat aber nur bei sehr verdünnten Lösungen Gültigkeit, da hier Sollösungen vorliegen. Bei höheren Konzentrationen gilt diese Proportionalität nicht mehr, da im Gebiet der Gellösungen die langen Fadenmoleküle sich gegenseitig behindern. Die Konzentration, bei denen die Sollösungen in Gellösungen übergehen, bezeichnet Staudinger als Grenzkonzentration, die bei hochpolymeren Stoffen bei etwa 0,1 bis 0,2 % liegt. Die K_m-Konstante jeder polymerhomologen Reihe wird durch direkte Mol-Gewichtsbestimmung einiger Glieder dieser Reihe ermittelt. Bei hemikolloiden Stoffen können dabei kryoskopische Messungen herangezogen werden, während bei Eukolloiden die hierfür geeigneten Methoden benutzt werden müssen. So ist z. B. die K_m-Konstante für Diacetate in Azeton gleich $8{,}7 \cdot 10^{-4}$.

---

[29] W. Frazer u. A. Patrik: Z. Phys. chem. Abt. A 130, 691 (1927). Ulmann: 2 phys. chem. Abt. A 156, 419 (1931), 64, 318 (1933).
[30] Ulmann: Ber. 68, 134, 1217 (1935).
[31] Staudinger: Ber. 68 S. 474 (1935), Buch S. 52.

Die Abweichung vom Hagen-Poiseuilieschen Gesetz kann mit dem makromolekularen Bau der Zellulose erklärt werden. Die anormalen Viskositätserscheinungen hängen mit der Orientierung sehr langer Teilchen beim Strömen zusammen. Untersuchungen ergaben, daß Moleküle, deren Kettenlänge über etwa 3000 Å beträgt, die anormalen Viskositäten eben angedeutet haben. Mit zunehmender Kettenlänge wird sie immer ausgeprägter. In sehr niederviskosen Sollösungen sind die Abweichungen vom Hagen-Poisseuilleschen Gesetz nur gering, dagegen treten sie in höheren Konzentrationen stark in Erscheinung. Da hier Gellösungen vorliegen, so hindern sich die Moleküle gegenseitig, und solche hochviskose Lösungen sind für die Berechnung des Mol-Gewichts nicht brauchbar.

Durch Untersuchung zahlreicher Systeme hochpolymerer Stoffe hat Staudinger die Gültigkeit des Viskositätsgesetzes bewiesen, und da immer mehr Methoden zugänglich werden, die vergleichende Messungen gestatten, bei denen sich die Staudingersche Beziehung voll bewährt hat, so werden die Einwände dagegen immer geringer.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, auch optische Methoden zur Mol-Gewichtsbestimmung heranzuziehen. So ist versucht worden, durch ultramikroskopische Auszählung[32] eine Molekülgrößenbestimmung hochpolymerer Stoffe durchzuführen. Danach sollen Viskoselösungen[33] eine gut wahrnehmbare Brownsche Bewegung besitzen, dieselben Resultate ergaben Untersuchungen von Nitrozellulosen[34] in Azeton. Dagegen fanden Staudinger und Signer[35], daß die Lösungen von Fadenmolekülen sich überhaupt der ultramikroskopischen Beobachtung entziehen, was auf den geringen Durchmesser der Teilchen zurückzuführen ist. Die von anderen Forschern beobachteten ultramikroskopischen sichtbaren Teilchen sind Verunreinigungen der hochmolekularen Naturprodukte, da synthetische Stoffe optisch völlig leere Lösungen ergaben. Die große Schwierigkeit dieser Methode besteht also darin, jegliche Verunreinigungen fernzuhalten, denn nur dann ist ein Urteil über den Wert einer ultramikroskopischen Teilchenauszählung möglich.

Röntgenographische Untersuchungen an Lösungen und besonders festen Stoffen haben viel zur Kenntnis des inneren Aufbaus der Zellulose und anderer hochpolymerer Stoffe beigetragen. Dabei ergaben die Auswertungen der Debeye-Scherrer-Diagramme kleine Elementarzellen. Da nun bei den niedermolekularen Stoffen zwischen der Größe des Moleküls und dem Volumen der Elementarzelle einfache Beziehungen

---

[32] Stuckmann: Kunststoffe 25, 25, 120 (1935).
[33] E. Bert u. J. Bitter: Cellulosechem. 7, 143 (1926).
[34] Wiegner und Russell: Kolloid Z. 52, 1, 189 (1930).
[35] Staudinger: Buch S. 16.
Signer: Z. phys. Chem. A 150, 258.

bestehen, so glaubte man aus diesen Ergebnissen entnehmen zu können, daß auch die Naturstoffe aus kleinen Molekülen aufgebaut sind. Wie Staudinger und Signer[36] fanden, ergaben jedoch auch synthetische Produkte, bei denen der mikromolekulare Bau durch andere Methoden bewiesen war, kleine Elementarzellen. In gewissen Fällen sind jedoch Aussagen über die Kristallitgröße möglich, woraus wieder Schlüsse auf die maximale Moleküllänge gezogen werden können.

Zwei Methoden sind dagegen bisher noch nicht erwähnt worden, die Svedbergsche Ultrazentrifuge und die Methode der Strömungsdoppelbrechung. Da im Laufe dieser Arbeit die Strömungsdoppelbrechung sowie auch die Ultrazentrifuge zur Untersuchung von Azetylzelluloselösungen herangezogen worden sind, so soll an dieser Stelle näher auf diese Methoden eingegangen werden.

Bei der Strömungsdoppelbrechung[37] wird die Orientierung länglicher Kolloidteilchen oder Moleküle beim Strömen einer Lösung durch Auftreten einer optischen Anisotropie beobachtet.

Die apparative Anordnung entspricht dem Prinzip des Couetteschen Zylindertopfes. In einem feststehenden Hohlzylinder kann ein massiver, beweglicher Zylinder mit einem nur wenig kleineren Durchmesser so eingesetzt werden, daß in den Zwischenräumen zwischen stehendem und rotierendem Zylinder die zu untersuchende Flüssigkeit gegeben werden kann. Parallel zu den beiden Zylindern tritt ein Lichtstrahl durch die Flüssigkeitsschicht, der nach Befestigung des ganzen Topfes auf den Tisch eines Polarisationsmikroskopes, bei rotierendem innerem Zylinder, über die Doppelbrechung der gemessenen Lösung Aufschluß gibt.

In eingehenden Untersuchungen sind von R. Signer[38] eine Anzahl hochpolymerer Stoffe auf ihre Strömungsanisotropie untersucht worden. Dabei wurde gefunden, daß in zahlreichen Systemen die Moleküle in Form langer, fadenförmiger Teilchen vorliegen müssen, durch die das Auftreten der Anisotropie hervorgerufen wird. Kugelige Teilchen geben, wie am Beispiel des Ovomukoid gezeigt werden konnte, keine Strömungsdoppelbrechung. In Figur 2 sind die Doppelbrechungen einiger hochpolymerer Stoffe in Anhängigkeit vom Gefälle aufgetragen.

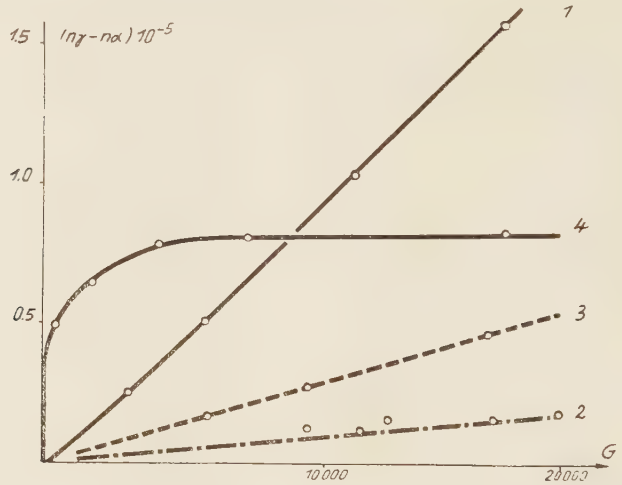
---

[36] Staudinger u. Signer: Z. f. Krist. Bd. 70 S. 193.

[37] Freundlich und Zocher: Z. phys. Chem. 114, 161 (1925), 98, 293 (1921).
Kundt: Wied. Ann. 13, 117, 1881.
Vorländer: Z. pyhs. Chem. 118, 1 1925
Signer: Z. phys. chem. Abt. A Bd. 3 S. 257.
Signer: Z. phys. chem. Abt. A Bd. 165 S. 161.

[38] Signer: Hel. Chim. Acta 1931 S. 1382.

Figur 2: Strömungsdoppelbrechung verschiedener hochpolymerer Stoffe.



Kurve 1 Polystyrol $\frac{\eta\ \text{spez}}{\text{Cgm}}$ — 54 0,05 mol in Cyclohexanon

„ 2 „ $\frac{\eta\ \text{spez}}{\text{Cgm}}$ = 56 0,05 mol in Cyclohexanon

„ 3 Nitozellulosen $\frac{\eta\ \text{spez}}{\text{Cgm}}$ = 55 0,03 mol in Butylacetat

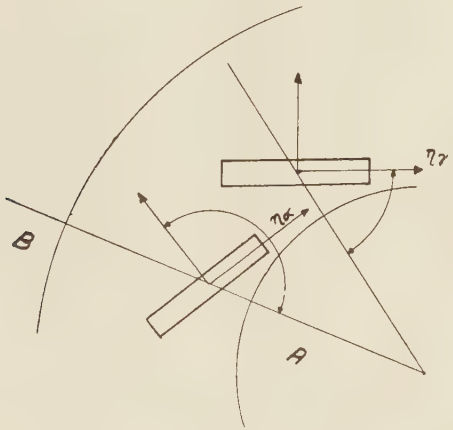
„ 4 Azetylzellulosen $\frac{\eta\ \text{spez}}{\text{Cgm}}$ = 57 0,04 mol in Cyclohexanon

Kurve 1 und Kurve 2 zeigen die Strömungsanisotropie zweier Polystyrole von verschiedenem Mol-Gewicht. Wie man erkennt, ist die Doppelbrechung desto stärker, je größer das Mol-Gewicht ist. Kurve 3 gibt den Verlauf der Doppelbrechungswerte einer Nitrozellulose wieder. Auch bei dieser Substanz nimmt die Orientierung der Moleküle mit steigendem Gefälle zu. Die Strömungsanisotropie einer Azetylzellulose ist in Kurve 4 veranschaulicht. Auf das anormale Verhalten dieser Substanz wird in einem besonderen Abschnitt (S. 49) noch näher eingegangen werden.

Die Messungen der beiden Polystyrole von verschiedenem Mol-Gewicht lassen deutlich erkennen, daß die Orientierung im Strömungsfeld desto leichter erfolgt, je höher das Gewicht der Moleküle ist. Dieser Zusammenhang kann durch den Quotienten $\frac{n\gamma - n\alpha}{G \cdot \eta \cdot c}$ wiedergegeben werden, der damit ein Ausdruck für die spezielle Doppelbrechung darstellt. Die Gültigkeit dieses Ausdruckes konnte bei hemikolloiden Poly-

styrolen mehrfach bewiesen werden, dagegen konnten bei eukolloiden Produkten nur bei sehr geringen Konzentrationen eine Konstanz der spez. Doppelbrechung beobachtet werden. Da nun die hemikolloiden Stoffe dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorchen, während die Eukolloiden eine druckabhängige Viskosität ergeben, so besteht ein auffallender Zusammenhang zwischen der Gültigkeit des Hagen-Poiseuilleschen Gesetzes und der spez. Doppelbrechung.

Außer der Stärke der Doppelbrechung kann nach dieser Methode auch die Lage der Schwingungsrichtungen bestimmt werden, die durch den $\sphericalangle \varphi$ ausgedrückt werden soll.



Figur 3. Auslöschwinkel zweier im Strömungsfeld gerichteter Teilchen mit positiver und negativer Doppelbrechung.
A Rotierender Zylinder, B Stehender Zylinder.

Aus obiger Skizze ist zu entnehmen, daß bei positiver Doppelbrechung $n\gamma$ in der Molekülläng sachse der Winkel sich zwischen 45° und 90° bewegt, während er beim Zusammenfallen von $n\alpha$ mit der Längsachse die Größe von 135° bis 180° annehmen kann. Je größer die Teilchen sind, desto mehr werden sie sich im Strömungsfelde richten. Infolgedessen wird bei zunehmender Orientierung der Auslöschwinkel sich gegen 90° bzw. 180° bewegen.

Durch die Untersuchung der Strömungsanisotropie hat man also die Möglichkeit, die Form und Länge der Moleküle hochpolymerer Stoffe, soweit diese Doppelbrechung zeigen, genau zu untersuchen und damit deren Lösungszustand näher zu studieren. Selbst strukturelle Verände-

rungen[39] beim Strömen sowie auch Unterschiede im Verzweigungsgrad[40] können deutlich beobachtet werden, was ein Beweis für die Empfindlichkeit dieser Methode sein dürfte.

Die Svedbergsche Ultrazentrifuge zeichnet sich durch einfache theoretische Grundlagen aus, dagegen ist die Versuchsanordnung sehr kompliziert.

Ultrazentrifugale Untersuchungen können nach zwei Meßmethoden durchgeführt werden. Läßt man auf kolloide Lösungen ein schwaches Zentrifugalfeld einwirken, so stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Diffussion ein. In diesem Zustand werden keine gelösten Partikel mehr transportiert und kann das Mol-Gewicht unabhängig von der Gestalt der Teilchen aus dem Sedimentationsgleichgewicht berechnet werden. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß Monodispersität vorliegt. Der Vorteil dieser osmotischen Bestimmung gegenüber dem Osmometer besteht darin, daß sehr verdünnte Lösungen untersucht werden können.

Die Ermittlung der Sedimentationsgeschwindigkeit setzt eine viel intensivere Zentrifugalkraft voraus, die ungefähr größenordnungsmäßig das 106fache der Erdschwere betrifft. Nur dann kann die Diffussion vernachlässigt werden. Für die Geschwindigkeit V, mit der kugelige Teilchen sedimentieren, gilt die Stokessche Widerstandsgleichung

(1) $$V = \frac{2}{g}\, a^2 \cdot g \cdot \frac{D_{\text{Sobst.}} - D_{\text{Fe.}}}{\eta}$$

Hierin tritt im Schwerefeld der Zentrifuge an Stelle der Erdbeschleunigung g die Zentrifugalbeschleunigung $w^2 \cdot x$, wobei x der Abstand des Moleküls von der Rotationsachse ist und w die Winkelgeschwindigkeit des Rotors bedeutet.

Liegen langgestreckte Teilchen vor, dann hat die Gleichung (1) keine Gültigkeit mehr, da die Sedimentationsgeschwindigkeit eines langgestreckten Teilchens von seiner Schlankheit und von seiner Lage zum Kraftfeld abhängig ist. Auch für die Sedimentation solcher Teilchen sind neuerdings hydrodynamische Rechnungen[41] durchgeführt worden.

Für ein Rotationsellipsoid von der Länge L und der Dicke d, das parallel zum Zentrifugalfeld liegt, gilt:

(2) $$s = \frac{(1 - \varrho \cdot \nu) \cdot M}{2\pi \cdot \eta \cdot N \cdot \lambda} \cdot \left(\text{en } \frac{\varkappa}{\delta} + 0{,}19\right)$$

[39] Signer und Sadron: Hel. chem. Acta 1936 S. 1324.
[40] Signer: Hel. chem. Acta 1936 S. 879.
[41] Vgl. z. B. J. M. Burgers 2. Bericht der Viskositätskommission der Amsterdamer Akademie der Wissenschaften (im Druck).

ϱ = Dichte des Lösungsmittels
v = part. spez. Volumen
M = Mol-Gewicht
η = Viskosität des Lösungsmittels
N = Avogadrosche Zahl
λ = Länge des Moleküls
δ = Dicke des Moleküls.

Da ein Kolloidteilchen mit großer Brownscher Bewegung seine Lage dauernd ändern wird, der Idealfall einer Parallelorientierung zum Schwerefeld nur schwer zutreffen dürfte, so rechnet man mit einer Größe von ¾ s.

Die Ermittlung der Sedimentationskonstanten gestattet auch eine Bestimmung der Polydispersität. Ist das Schwerefeld genügend groß, so daß die Diffussion nicht berücksichtigt zu werden braucht, die Lösung genügend verdünnt, so kann, wenn auch der Unterschied der Dichte des Lösungsmittels gegenüber der gelösten Substanz groß genug ist, aus der Konzentrationsverteilung in der Zelle die Polydispersität bestimmt werden. Damit ergibt sich der große Vorteil der ultrazentrifugalen Messungen gegenüber den anderen Methoden, die nur immer Durchschnittswerte ergeben.

Eine Kombination des Sedimentationsgleichgewichts mit einer Geschwindigkeitsmessung gestattet eine Bestimmung der Teilchenform durchzuführen. Nach Formel 1 kann man die Geschwindigkeit berechnen, die das Teilchen haben würde, wenn es eine Kugel wäre. Vergleicht man diesen Wert mit dem experimentell ermittelten Sedimentationskonstanten, so erhält man den Quotienten $\frac{\sqrt{\text{Kugel}}}{\sqrt{\text{beob.}}}$ den Dissymetriefaktor. Je höher dieser Faktor über 1 liegt, desto mehr muß das Teilchen von der Kugelform abweichen.

Das Prinzip der Apparatur ist bei beiden Zentrifugen im wesentlichen dasselbe. Eine kleine Flüssigkeitssäule wird längere Zeit, Stunden bei der Geschwindigkeitsbestimmung, Tage bei der Gleichgewichtsbestimmung, in sehr rasche Rotation versetzt, wobei das wichtigste ist, daß die Temperatur sich dabei gar nicht oder nur sehr wenig ändert. Schon bei geringen Temperaturschwankungen, besonders bei sehr verdünnten Lösungen, treten in der Lösung Konvektionsströme auf, die eine genaue Bestimmung unmöglich machen. Die verschiedenen Anforderungen, die an die beiden Typen von Zentrifugen gestellt werden, machen es erforderlich, daß der Abstand der Zelle von der Rotationsachse sowie auch die Höhe der zu untersuchenden Flüssigkeitssäule in beiden Fällen etwas verschieden ist. Ferner muß es möglich sein, durch geeignete Mittel die Konzentrationsverteilung in der Flüssigkeitssäule

während der Rotation genügend genau verfolgen zu können, was durch Ausarbeitung einiger optischer Methoden ohne weiteres möglich ist. Da im Rahmen dieser Arbeit die von Lamm ausgearbeitete Refraktionsmethode zur Anwendung kam, so soll an dieser Stelle mit ein paar Worten darauf eingegangen werden.

Da in der Zelle infolge Sedimentation der Teilchen ein Konzentrationsgradient auftritt, so wird auch ein Brechungsindexgradient auftreten, wenn die Brechungsindices von Lösungsmittel und gelöster Substanz verschieden sind. Photographiert man nun eine gleichmäßige Skala durch die Zelle, so werden, da das Licht infolge des Brechungsindexgradienten verschieden stark abgelenkt wird, auch einige Teilstriche der Skala in verschobener Lage erscheinen. Diese Teilstrichverschiebung wird photographisch zu verschiedenen Zeiten festgehalten. Durch eine spätere Ausmessung im Komparator wird die Größe der Teilstrichverschiebung genau ermittelt und diese in eine Kurve eingetragen, wobei auf der Abzisse der Ort in der Zelle angegeben wird. (S. 79.) Was die näheren experimentellen Ausführungen von Ultrazentrifugierungen betrifft, so sei an dieser Stelle auf die zusammenfassenden Arbeiten von The Svedberg[42], sowie auf ein demnächst erscheinendes Buch hingewiesen.

Die Untersuchungen von Svedberg und Mitarbeitern an Eiweißkörpern hatten ergeben, daß deren Teilchen häufig eine kugelige Form besitzen. Eine weitere wichtige Erkenntnis ist die Feststellung, daß die Körper monodispers sind, was sowohl bei den Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit wie bei der Gleichgewichtsmethode deutlich in Erscheinung tritt. Dies ist um so erstaunlicher, als bei einer ganzen Anzahl insbesondere synthetisch hochpolymerer Stoffe mit anderen Methoden Polydispersität nachgewiesen werden konnte. Die Sedimentationskonstante (Fig. 4 S. 45) ist von der Konzentration weitgehend unabhängig. Eine Polydispersitätsbestimmung ist möglich, da die einzelnen Teilchen im Schwerefeld verschieden rasch sedimentieren.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Eiweißkörpern ließen es von besonderem Interesse sein, auch an anderen Systemen ultrazentrifugale Messungen durchzuführen. Die Polystyrole, der Kautschuk, die Zellulose und ihre Derivate, sowie viele andere hochpolymere Stoffe, sind aus Molekülen aufgebaut, die eine Dicke von nur wenigen Ä-Einheiten, aber eine vielhundert- bis tausendfache Länge besitzen. Dieses unterschiedliche Bauprinzip gegenüber den Eiweißkörpern ließ die Vermutung zu, daß trotz der heute erreichbaren großen Zentrifugalkräfte, infolge der viel größeren Oberfläche, keine genügend rasche Sedimentation stattfinden würde. Durch die Untersuchungen von Polystyrolen

[42] Koll. Z. 51, 10, 1930.
Koll. Z. 67, 1, 1934.

jedoch hat R. Signer[43] gezeigt, daß auch Fadenmoleküle in der Zentrifuge genügend genau bearbeitet werden können, um einwandfreie Aussagen zu gestatten.

Der Verlauf der Sedimentationskonstanten bei Polystyrolen mit fadenförmigen Molekülen, unter Variation der Konzentration ist in Fig. 4 veranschaulicht. Man erkennt den Unterschied gegenüber den kugeligen Teilchen der Eiweißstoffe.

Infolge ihrer großen Oberfläche ziehen fadenförmige Moleküle bei ihren Bewegungen ein sehr großes Lösungsmittelvolumen in Mitleidenschaft, woraus sich die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstanten erklärt.

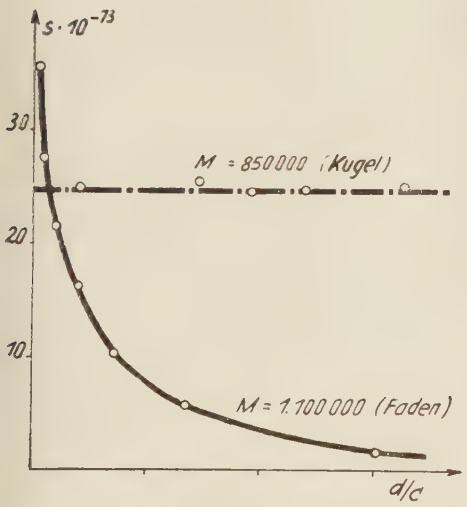


Fig. 4. Sedimentation von Faden- und Kugelmolekülen bei verschiedener Konzentration

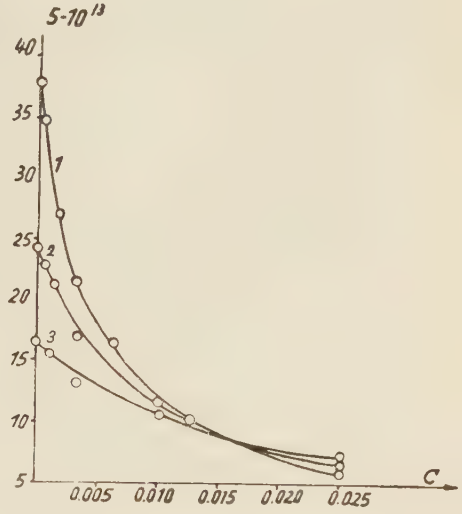


Fig. 5. Sedimentationskonstanten bei Polystyrole bei verschiedenen Konzentrationen

Kurve 1 Fraktion mit $\frac{\eta \text{ spez}}{\text{Cgm}} = 110$

Kurve 2 Fraktion mit $\frac{\eta \text{ spez}}{\text{Cgm}} = 47$

Kurve 3 Fraktion mit $\frac{\eta \text{ spez}}{\text{Cgm}} = 24$

[43] Signer: Hel. chim. Acta 1933 S. 60.
Signer: Hel. chim. Acta 1934 S. 335.
Signer: Hel. chim. Acta 1934 S. 726.
Signer: Koll. Ztschrft. Bd. 70 S. 24, 1935.

Fig. 5 zeigt die Sedimentationskonstante einiger Polystyrole von unterschiedlichem Mol-Gewicht bei verschiedenen Konzentrationen. Man sieht, daß nur in verdünnten Lösungen die Moleküle von verschiedenem Mol-Gewicht verschieden rasch sedimentieren. Nur in niedrigen Konzentrationen im Gebiet der Sollösungen findet keine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen statt. Sie können hier mit der ihr zukommenden Geschwindigkeit sedimentieren, was bei höheren Konzentrationen nicht mehr der Fall ist. Voraussetzung für eine Bestimmung der Polydispersität bei fadenförmigen Teilchen ist also, daß in genügend verdünnten Lösungen gearbeitet wird, wobei die Sedimentation so rasch erfolgen muß, daß die Diffussion nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Untersuchungen von Methylzellulosen[44] ergaben, daß hier eine weitgehende Unabhängigkeit der Sedimentationskonstanten von der Konzentration vorliegt. Diese zeigen also ein mehr den kugelförmigen Teilchen ähnliches Verhalten, trotzdem — durch andere Methoden bewiesen — die Moleküle eine langgestreckte Form besitzen müssen. Eine Methylzellulose von Mol-Gewicht 38 000 hat im Konzentrationsintervall von 0—5 g pro Liter eine Sedimentationskonstante von $1{,}0 \cdot 10$. Da die Methylzellulosen von verschiedenem Mol-Gewicht ungefähr gleich rasch sedimentieren, so ist eine Polydispersitätsbestimmung nicht möglich.

Über die Molekülform der Methylzellulosen und Polystyrole können aus den ultrazentrifugalen Messungen folgende Schlüsse gezogen werden. Hat man das Mol-Gewicht mit der Gleichgewichtsmethode bestimmt, so können die Sedimentationsgeschwindigkeiten für zwei extreme Teilchenformen berechnet werden, nämlich für kompakte Kugeln nach der Stokesschen Formel und für ganz gestreckte Teilchen nach der Formel von Seite 42. Ein Vergleich dieser extremen Sedimentationsgeschwindigkeit mit den Beobachteten gibt Anhaltspunkte über die Teilchenform. Für die Polystyrole und Methylzellulosen ergeben sich die Zahlen der Tabelle 13 und 14.

Tabelle 13

Konstanten zur Beschreibung der Molekülform der Polystyrole

Mol-Gew.	Max. Länge	s Kuge	s Stab	s beob.	Dissym. Faktor
30000	660 A°	7,6	5,6	3,8	1,9
80000	1800 A°	13,0	6,9	6,5	2,1
270000	6000 A°	33	8,6	16,5	1,9

[44] Siehe eine Ende des Jahres erscheinende Veröffentlichung in den Hel. chim. Acta.

Tabelle 14

Konstanten zur Beschreibung der Molekülform der Methylzellulosen

Mol-Gew.	Max. Länge in A°	s Kugel	s Stab	s beob.	Dissym. Faktor
14100	410	2,5	0,71	0,80	3,0
24300	670	3,2	0,75	0,79	3,9
38100	1040	4,0	0,9	0,90	4,5

Danach müssen bei den Methylzellulosen langgestreckte Teilchen vorliegen, denn die experimentell beobachteten s-Werte sind in keinem Fall mit der Sedimentationsgeschwindigkeit in Übereinstimmung zu bringen, die das Teilchen bei kugeliger Gestalt haben würde. Bei den Polystyrolen dagegen tritt eine deutliche Diskrepanz auf. Das experimentell beobachtete s ist größer als die berechnete Sedimentationskonstante und nähert sich größenordnungsmäßig mehr dem einer Kugel von demselben Mol-Gewicht.

Ob die Polystyrole geknäuelt sind, was eine Abweichung von der fadenförmigen Gestalt bedeuten würde, oder ob eine gewisse Gleitung der Moleküle beim Experiment eine zu hohe Sedimentationsgeschwindigkeit finden läßt, kann nach diesen Untersuchungen nicht entschieden werden. Für die erste Annahme spricht der etwas niedrigere Dissymetriefaktor gegenüber den Methylzellulosen, sowie die Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung der Polystyrole. Dabei hat R. Signer[45] festgestellt, daß die Polystyrole sich beim Strömen deformieren müssen, was sich in einem plötzlichen Anstieg der Stärke der Doppelbrechung zu erkennen gibt. Die Annahme einer Gleitung ist berechtigt, wenn man bedenkt, daß die Polystyrolmoleküle einen Querschnitt besitzen, der nicht viel größer ist, als jener der Lösungsmittelmoleküle, so daß hier die hydrodynamischen Beziehungen keine volle Gültigkeit mehr haben.

Nach diesen Überlegungen beanspruchen die Untersuchungen der Azetylzellulose in der Sedimentationsgeschwindigkeitszentrifuge ein besonderes Interesse, da hierdurch ein weiterer Beitrag für die Kenntnisse dieser Zusammenhänge geliefert werden kann.

Man ersieht aus diesen Ausführungen, daß die Möglichkeit Mol-Gewichtsbestimmungen an hochpolymeren Stoffen durchzuführen, durch zahlreiche Methoden sehr erweitert worden ist, wobei eine Entscheidung über den Wert und die Brauchbarkeit dieser einzelnen Untersuchungen heute noch kaum möglich ist. In den meisten Fällen stehen die bei den

[45] Signer: Hel. Chim. Acta 1936, S. 1324.

verschiedensten Methoden erhaltenen Ergebnisse in schärfstem Gegensatz, wofür gerade die Mol-Gewichtsbestimmungen an Zellulosederivaten ein lehrreiches Beispiel abgeben. Es wird daher in Zukunft erforderlich sein, ein und dasselbe Präparat nach den verschiedensten Methoden zu untersuchen, denn erst dann werden die dabei erhaltenen Ergebnisse einer ernsthaften Kritik standhalten können.

In den folgenden beiden Abschnitten werden einige Untersuchungen von Zelluloseacetaten im Strömungsfeld und in der Zentrifuge beschrieben, die durch Viskositätsbestimmungen ergänzt worden sind.

Über die Strömungsdoppelbrechung von Zelluloseacetaten

Bei der Untersuchung einiger Triazetylzellulosen im Strömungsfeld hatte R. Signer[46] festgestellt, daß diese im Gegensatz zu den bisher untersuchten Molekülkolloiden ein optisch vollkommen abnormales Verhalten zeigen. Dabei wurde die Stärke der Doppelbrechung einer fraktionierten und unfraktionierten Triazetylzellulose mit den gleichen $\frac{\eta \text{ spez}}{\text{Cgm.}}$ Werten gemessen. Während der Verlauf der Doppelbrechung der nicht fraktionierten Substanz einen normalen Anstieg mit dem Gefälle zeigt, ergab die Untersuchung des fraktionierten Produktes schon bei geringen Gefällswerten eine sehr starke Doppelbrechung, die bei größerer Strömungsgeschwindigkeit nur noch wenig ansteigt. Im folgenden soll versucht werden, durch eine bis ins einzelne gehende Analyse der Strömungsanisotropie nähere Aussagen über die Ursachen dieses unterschiedlichen optischen Verhaltens der Azetylzellulosen zu machen.

Zur Durchführung der Messung wurde die gleiche Anordnung der Apparatur beibehalten, wie sie von R. Signer bei den anderen Untersuchungen des öfteren benutzt worden waren. Da die Messungen jedoch in zwei verschiedenen Apparaturen vorgenommen wurden, von denen die eine in Bern, die andere in Freiburg aufgestellt war, wurden gewisse Lösungen in beiden untersucht, um festzustellen, ob die Messungen gleich ausfielen. Die Ergebnisse einer dieser Untersuchungen sind in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15

Strömungsdoppelbrechung in verschiedenen Apparaturen

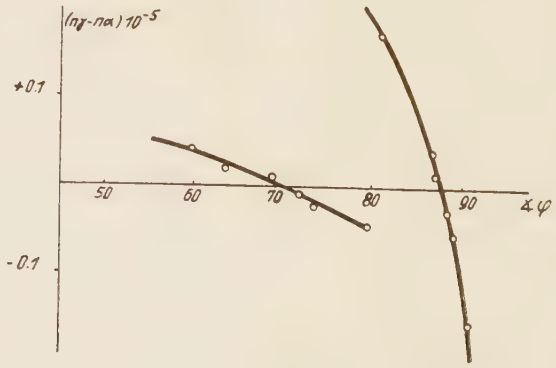
Apparatur Bern		Apparatur Freiburg	
Gefälle	$\eta\gamma - \eta\alpha \cdot 10^{-6}$	Gefälle	$\eta\gamma - \eta\alpha \cdot 10^{-6}$
139,7	0,480	139,7	0,483
278,2	0,582	278,2	0,579
538,0	0,630	538,0	6,630
1066	0,684	1066	0,681
2086	0,738	2086	0,735
4173	0,741	4173	0,745
8067	0,750	8067	0,746

[46] Signer und Groß Ztschr. phys.-chem. Abt. A Bd. 165 S. 186.

Die Resultate zeigen eine vollkommene Übereinstimmung, so daß die in den beiden verschiedenen Apparaturen durchgeführten Untersuchungen ohne Bedenken miteinander verglichen werden können.

Was die Fehlerquelle betrifft, so war es bei den Zelluloseacetaten im allgemeinen möglich, die Einstellung des Analysators auf $\pm 0{,}15°$ zu reproduzieren, was einen Fehler von $\pm 0{,}009 \cdot 10^{-6}$ in den Doppelbrechungswerten $n\gamma - n\alpha$ entspricht. Der prozentuale Fehler ist natürlich von der Stärke der Doppelbrechung abhängig. Bei einem Wert von $n\gamma - n\alpha = 1{,}00 \cdot 10^{-6}$ beträgt er etwa 1%. Durch Ausführung mehrerer Messungen und Mittelung der Werte kann dieser Fehler noch weiter herabgesetzt werden. Zur Ermittlung des Auslöschwinkels wird die Stärke der Doppelbrechung in der Nähe der Nullage genau bestimmt und die so erhaltenen Werte durch eine Kurve miteinander verbunden. In Figur 6 sind auf die Ordinate die $n\gamma - n\alpha$-Werte und auf der Abzisse die verschiedenen Werte für die Lage der Schwingungsrichtungen aufgetragen. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abzisse ergibt direkt den Auslöschwinkel.

Man erkennt an derselben Figur, daß der Winkel bei starker Doppelbrechung mit einem nur geringen Fehler behaftet ist, während bei schwachdoppelbrechenden Substanzen dieser nicht unberücksichtigt bleiben darf. Durch mehrere Bestimmungen der $n\gamma - n\alpha$-Werte in der Nähe der Nullage kann aber eine Genauigkeit erreicht werden, die eine einwandfreie Aussage gestattet.



Figur 6

Bestimmung des Auslöschwinkels

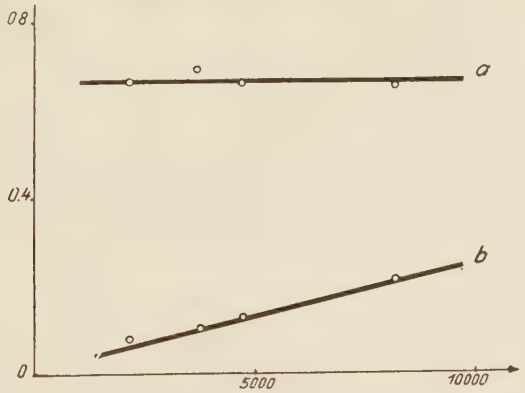
Messungen von $n\gamma - n\alpha$ in der Nähe der Nullage

Bei einer Doppelbrechung von $n\gamma - n\alpha = 0{,}06 \cdot 10^{-6}$ ist der Fehler für $\varphi = \pm 1°$, während bei starker Doppelbrechung $n\gamma - n\alpha = 0{,}54 \cdot 10^{-6}$ der Fehler nur $\pm 0{,}2°$ beträgt.

Beschreibung der Versuche

Gemessen wurden eine Anzahl technische und laboratoriumsmäßig hergestellte Acetate. Die Herstellung und Eigenschaften der zuletzt genannten Produkte sind schon in einem besonderen Abschnitt (Seite 14) dieser Arbeit beschrieben worden. Im allgemeinen wurden 1—2prozentige Lösungen von Azetylzellulosen in den verschiedensten Lösungsmitteln bei 20° auf ihre Strömungsanisotropie untersucht. Die Herstellung der Lösungen geschah so, daß in einem Meßkölbchen die erforderliche Menge der zu untersuchenden lufttrockenen Substanz (Feuchtigkeit 6—7 %) eingewogen wurde. Nach Zugabe eines Teiles der erforderlichen Menge Lösungsmittel wurde das Kölbchen für 8—10 Stunden auf die Rollmaschine gelegt. In den meisten Fällen war dann eine vollkommene Lösung eingetreten. Alle Lösungen wurden durch eine Glasfilternutsche filtriert. Blieb ein merklicher Teil ungelöst, so wurde nach der Filtration durch Eindunsten des Lösungsmittels eine Gehaltsbestimmung durchgeführt.

Bei den ersten Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung wurden zwei Triazetylzellulosen gemessen, die in ihren $\frac{\eta \text{ spez}}{C \text{ gm}}$-Werten und dem Azetylgehalt nur geringe Differenzen zeigten. In Figur 7 sind die $n\gamma - n\alpha$-Werte in Abhängigkeit vom Gefälle aufgetragen.



Figur 7

Strömungsdoppelbrechung zweier Triazetylzellulosen 0,04 mol in Dioxan

Tabelle 16

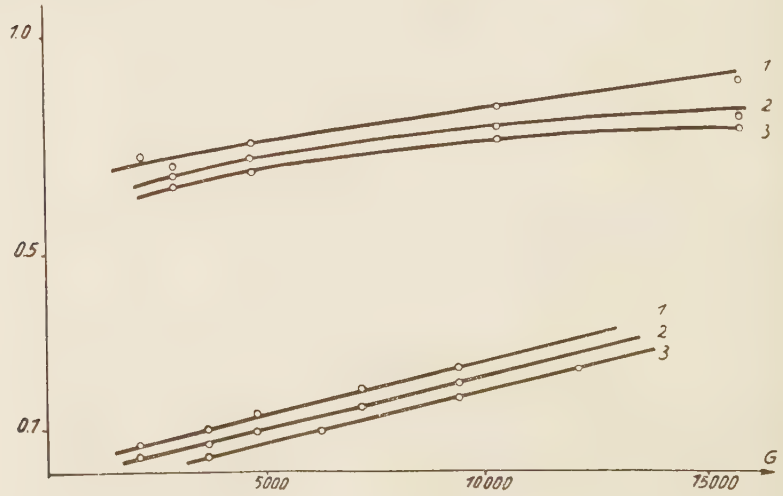
Analytische Daten der Acetate aus Figur 7

	Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.
Kurve a T_1	0,0032	1,161	52,3	57800	59,4
Kurve b T_2	0,0032	1,169	52,8	60700	58,9

Die 0,04 mol Lösungen in Dioxan zeigen ein deutliches verschiedenes Verhalten beider Substanzen im Strömungsfeld. Während das Triacetat T_2 einen normalen Anstieg der Doppelbrechungswerte mit dem Gefälle ergibt, ist bei der Substanz T_1 die Doppelbrechung schon bei geringer Strömung sehr groß und nimmt bei höheren Gefällswerten kaum noch zu. Damit bestätigen sich die von R. Signer an Zelluloseacetaten beobachteten Erscheinungen und können dahingehend erweitert werden, daß das optisch normale und abnormale Verhalten nicht nur eine Eigenschaft von fraktionierten Triacetaten ist, sondern auch bei unbehandelnden Substanzen auftreten kann. Auf keinen Fall dürfte der kleine Unterschied im Mol-Großgewicht das verschiedene optische Verhalten hervorrufen. Da auch der essigsäure Gehalt in beiden Fällen nur wenig voneinander abweicht, so müssen hier andere Gründe für die verschiedene Stärke der Doppelbrechung vorliegen.

Wenn im folgenden des öfteren von normalem und abnormalem Verhalten im Strömungsfeld die Rede ist, so ist darunter jedesmal der verschiedene Anstieg der Stärke der Doppelbrechung mit dem Gefälle zu verstehen. In Figur 7 zeigt nach dem oben Gesagten die Kurve a ein optisch anormales Verhalten (Typ a), während die Kurve b einen normalen Anstieg der $n\gamma - n\alpha$-Werte mit dem Gefälle wiedergibt (Typ b).

Es wurde nun geprüft, ob der charakteristische Unterschied der in Figur 7 untersuchten Acetate auch in verschiedenen Lösungsmitteln zu beobachten ist.

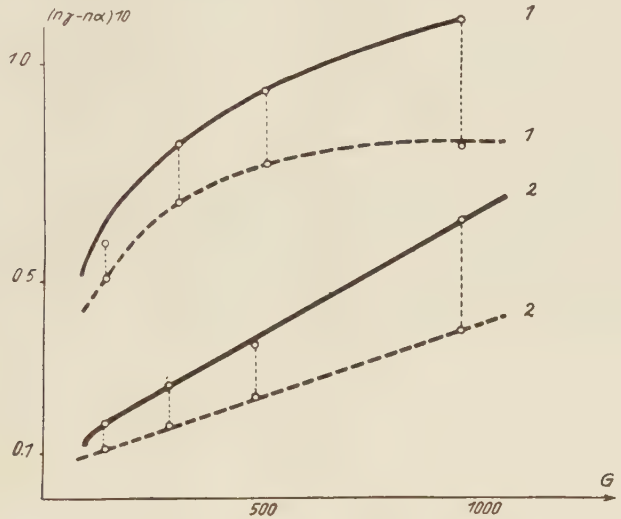


Figur 8

Zwei Triazetylzellulosen in verschiedenen Lösungsmitteln 0,04 mol

Kurve 1 Glykolformal
„ 2 Dioxan
„ 3 Chloroform

Man ersieht aus Figur 8, daß in Dioxan, Glykolformal und Chloroform dieselben Differenzen im optischen Verhalten der beiden Triacetaten auftreten wie sie auch schon früher festgestellt werden konnten. Einige Untersuchungen im m-Kresol dagegen ergaben, daß hier kompliziertere Verhältnisse vorliegen müssen.



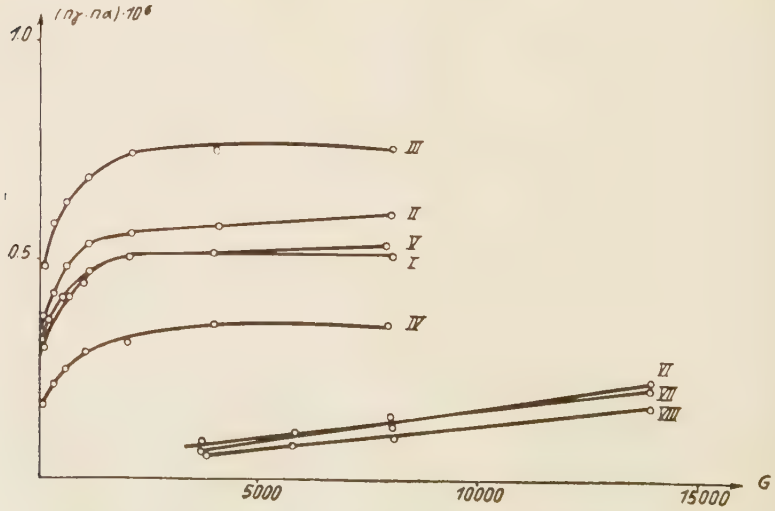
Figur 9
Triacetate T_1 und T_2 in m-Kresol 0,04 mol
Kurve 1 = T_1
„ 2 = T_2
gestrichelte Linie: Doppelbrechung der Triacetate abzüglich der Doppelbrechung des m-Kresols.

Dieser Befund bedurfte einer etwas eingehenderen Untersuchung. Es konnte festgestellt werden, daß auch m-Kresol Strömungsanisotropie zeigt. Bringt man diese von den wirklich beobachteten Werten in Abzug, so ergibt sich die gestrichelte Linie in Figur 9. Diese zeigt schon ein wesentlich besseres Übereinstimmen mit der in anderen Lösungsmitteln beobachteten Stärke der Doppelbrechung. Infolge der hohen Viskosität der Lösungen in m-Kresol mußten die Messungen bei sehr niedrigen Gefällen durchgeführt werden. Aber auch hier zeigt sich

deutlich das optisch anormale und normale Verhalten beider Triacetate. Bei der Substanz T_1 (Kurve 1) steigt die Stärke der Doppelbrechung mit dem Gefälle sehr schnell an und erreicht bald einen gewissen Endwert, genau wie bei den anderen Lösungsmitteln in Figur 8. Die Doppelbrechung des Acetates T_2 dagegen ergibt einen normalen Anstieg der $n\gamma - n\alpha$-Werte, was ebenfalls mit den früheren Beobachtungen übereinstimmt. Man sieht also, daß das optische Verhalten der beiden Acetate in allen Lösungsmitteln sehr verschieden ist.

Es war naheliegend, die Messungen der Strömungsdoppelbrechung nicht nur auf Triacetate zu beschränken, sondern die Untersuchungen auch auf die Diacetate auszudehnen. Dabei sollte festgestellt werden, ob bei diesen ebenfalls die beiden Typen a und b auftreten. Es wurden daher eine ganze Anzahl technischer Diacetate gemessen, die in ihren Mol-Gewichtswerten keine großen Differenzen zeigten und auch in ihrem Essigsäuregehalt übereinstimmten.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen gibt Figur 10 wieder. Man erkennt, daß hier noch größere Unterschiede in den $n\gamma - n\alpha$-Werten auftreten, und ergaben besonders die Acetate der Rhodiaseta Freiburg eine starke Doppelbrechung. Da diese technischen Acetate den verschiedensten Betrieben entstammen, so erhebt sich hiermit die Frage, ob das verschiedene Ausgangsmaterial oder die Art der Herstellung von Einfluß auf die Stärke der Doppelbrechung sind.

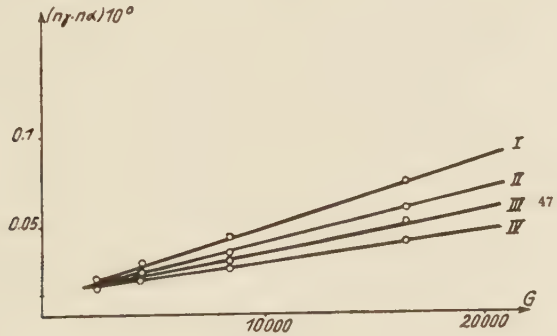


Figur 10
Strömungsdoppelbrechung verschiedener technischer Diacetate
0,04 mol in Cyclohexanon

Tabelle 17
Analytische Eigenschaften der in Figur 10 untersuchten Acetate

Kurve	No.	Cgm	η rel.	η spez. / Cgm	Mol.Gew.	% Essigs.	
I	D_1	0,0032	1,162	50,6	58100	53,7	Techn. Acetate der Rhodiaseta Freiburg
II	D_2	0,0032	1,174	54,4	62500	54,0	
III	D_3	0,0032	1,182	56,9	65400	54,1	
IV	D_4	0,0032	1,165	51,6	59300	53,6	
V	D_5	0,0032	1,160	50,0	57400	54,5	
VI	D_6	0,0032	1,168	52,5	60300	54,4	
VII	D_7	0,0032	1,164	51,3	59000	54,2	Techn. Acetate Lyon
VIII	D_8	0,0032	1,171	53,4	61400	53,8	Techn. Acetate Wacker München

Die in Figur 10 untersuchten Acetate der Rhodiaseta Freiburg sind durch Azetylierung von Linters hergestellt. Um den Einfluß des Ausgangsmaterials auf die Stärke der Doppelbrechung zu untersuchen, wurden daher einige aus Zellstoff hergestellte Acetate gemessen. Diese zeigten ebenfalls in ihren analytischen Eigenschaften eine weitgehende Übereinstimmung.



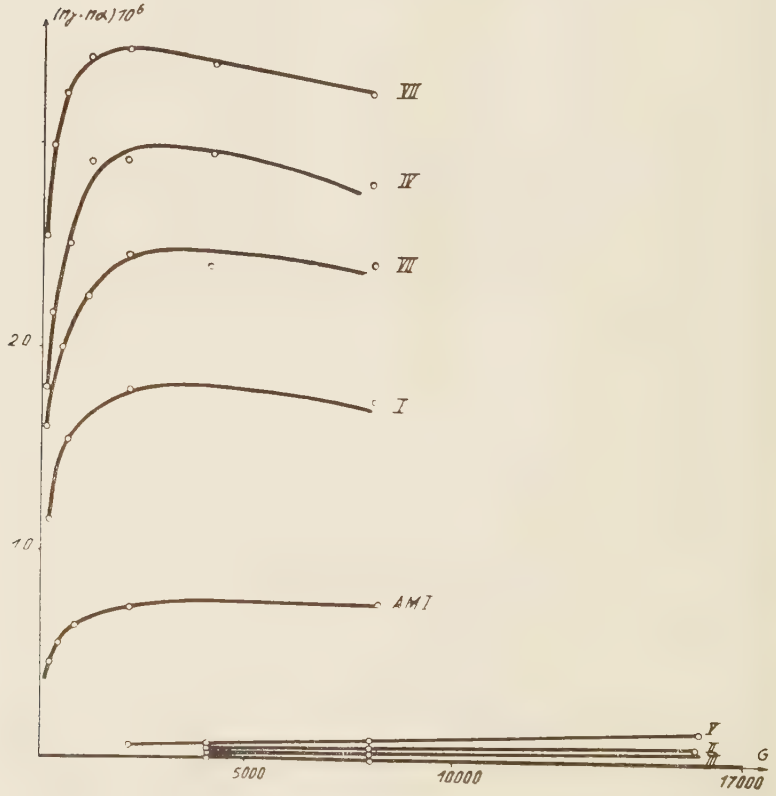
Figur 11
Strömungsdoppelbrechung aus Zellstoff hergestellter Diacetate

Sämtliche untersuchten Zellstoffacetate zeigen (Figur 11) ein normales optisches Verhalten. Da sowohl die aus Linters wie auch aus Zellstoff hergestellten Produkte demselben Betrieb entstammen, so scheint damit das Ausgangsmaterial von Einfluß auf das Verhalten im Strömungsfeld zu sein.

[47] Labor.-Produkt der Rhodiaseta Freiburg.

Danach können die aus Linters hergestellten Acetate dem Typus a und auch Typus b entsprechen, während die Zellstoffacetate immer ein normales optisches Verhalten zeigen.

Ob der ganze Molekülbestand bei den zwei Typen verschieden ist, oder ob es sich nur um eine Beimengung handelt, kann durch eine Fraktionierung entschieden werden. Trifft letzteres zu, so müßte diese Beimengung sich im optischen abnormalen Verhalten irgendeiner Fraktion zu erkennen geben.



Figur 12

Strömungsdoppelbrechung einiger Fraktionen eines Acetates mit starker Strömungsdoppelbrechung 0,04 mol in Cyclohexanon

Tabelle 18

Analytische Daten der Fraktion eines Diacetates aus Figur 12

Kurve	D_3	Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol.-Gew.	% Essigs.
I	a_1	0,0024	1,144	60,0	68900	54,1
II	a_2	0,0032	1,135	42,1	48400	53,9
III	a_3	0,0032	1,111	34,7	39900	54,2
IV	b_1	0,0024	1,153	63,8	73300	54,1
V	b_2	0,0032	1,138	43,1	49500	54,2
VI	c_1	0,0024	1,164	68,3	78500	53,7
VII	c_2	0,0032	1,137	42,8	49200	54,2

Zur Beantwortung dieser Frage wurden die auf Seite 25 beschriebenen Fraktionierungen durchgeführt und im folgenden das optische Verhalten der einzelnen Fraktionen im Strömungsfeld untersucht. Der Verlauf der Kurven in Figur 12 zeigt, daß es durch eine Fraktionierung möglich ist, eine Substanz nicht nur in Fraktionen mit verschiedener Viskosität zu zerlegen, sondern auch eine Aufteilung in optisch ganz verschiedene Anteile durchzuführen. Die Fraktion a_1 (Kurve 1) hat eine viel stärkere Doppelbrechung als das Ausgangsmaterial, während bei den nächsten Fraktionen a_2 (Kurve 2) und a_3 (Kurve 3) nur eine sehr geringe Anisotropie festzustellen war. Führt man eine weitere Unterteilung der Fraktion a_1 durch, so ergibt sich die überraschende Tatsache, daß die Fraktion b_1 (Kurve 4) eine noch stärkere Doppelbrechung aufweist, während die Fraktion b_2 (Kurve 5) sich in ihrem optischen Verhalten wieder den Fraktionen a_2 und a_3 angleicht. Durch eine nochmalige Aufteilung von b_1 ist es möglich, eine Fraktion c_1 darzustellen, die noch höhere $n\gamma - n\alpha$-Werte ergibt. Die Untersuchung der Fraktion c_2 jedoch zeigte nicht die erwartete schwache Doppelbrechung wie b_2 und a_2, sondern ebenfalls auch ein optisch abnormales Verhalten.

Das auffallende Absinken der Kurven in Figur 12 hat wahrscheinlich folgenden Grund: Infolge der hohen Viskosität dieser Lösungen erwärmt sich die Lösung bei großer Tourenzahl, was eine Verminderung der Stärke der Doppelbrechung nach sich zieht. Wie stark die Doppelbrechung mit zunehmender Temperatur absinkt, geht aus den Angaben der Tabelle 19 hervor. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß der Abfall auf Erwärmung zurückzuführen ist.

Nach diesen Messungen dürfte es feststehen, daß man durch eine Fraktionierung die Möglichkeit hat, eine optisch abnormale Substanz in

Tabelle 19

Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Temperatur

Gefälle	Temperatur 20°	Temperatur 23°	Temperatur 27°	Temperatur 30°
	$n\gamma - n\alpha \cdot 10^{-6}$	$n\gamma - n\alpha \cdot 10^{-6}$	$n\gamma - n\alpha \cdot 10^{-6}$	$n\gamma - n\alpha \cdot 10^{-6}$
2086	3,48	3,29	3,19	3,13
8070	3,24	3,15	3,08	2,99

Anteile zu zerlegen, die dem Typus a und dem Typus b entsprechen. Dabei ist es möglich, durch eine weitere Unterteilung der jeweils ersten Fraktionen eine nochmalige Vergrößerung der $n\gamma - n\alpha$-Werte zu erhalten, die in gar keinem Verhältnis zu den Viskositäten steht.

Es wurde nun geprüft, ob sich auch ein stark doppelbrechendes Triacetat durch Fraktionierung in optisch normale und anormale Anteile zerlegen läßt. Einzelheiten über die Durchführung dieser Fraktionierung sind aus dem Abschnitt Seite 27 zu entnehmen. Es sei hier nun daran erinnert, daß die Fraktionierung so geleitet wurde, daß eine Anzahl Fraktionen in direkter Reihenfolge hintereinander dargestellt werden konnten. Dadurch war es möglich, gleichzeitig zu untersuchen, ob durch die etwas verschiedene Fraktionierungsmethode irgendwelche Unterschiede von den bisher beobachteten Erscheinungen festzustellen sind.

Tatsächlich zeigt sich (Figur 13), daß bei der Herstellung vieler Fraktionen direkt hintereinander die zweite (Figur 13, Kurve II) und eventuell auch die dritte (Figur 13, Kurve III) noch etwas stark doppelbrechende Anteile enthalten. Die Kurve II, Figur 13 kann somit als ein Übergang der Acetate vom Typus a zu den Acetaten vom Typus b betrachtet werden.

Tabelle 20

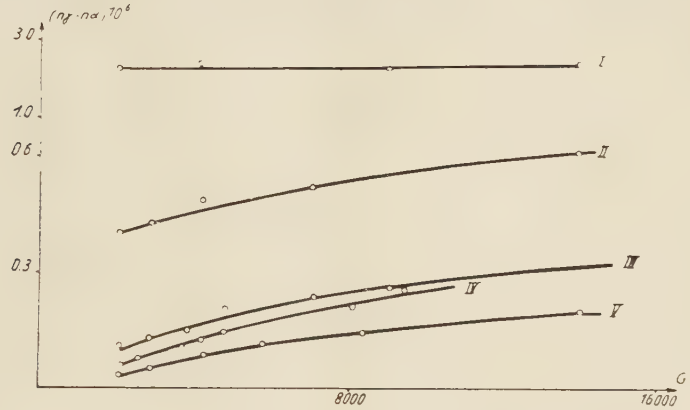
Analytische Eigenschaften der Fraktionen eines Triacetates Figur 13

Kurve		Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol.-Gew.	% Essigs.
1	$T_1\ a_1$	0,0024	1,157	65,4	75200	58,5
2	$T_1\ a_2$	0,0024	1,142	59,2	68400	59,2
3	$T_1\ a_3$	0,0032	1,167	52,2	60000	58,9
4	$T_1\ a_6$	0,0032	1,118	36,9	42400	58,8
5	$T_1\ a_7$	0,0032	1,107	33,4	38400	58,5

Tabelle 21

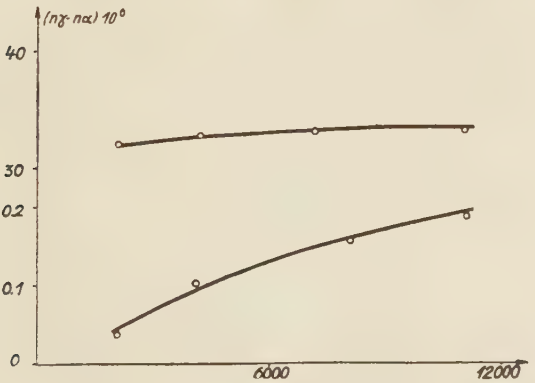
Analytische Eigenschaften der Acetate aus Figur 14

Kurve		Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.
1	T_1 b_1	0,0024	1,170	70,8	81400	58,6
2	T_1 b_2	0,0024	1,172	50,8	58400	58,8



Figur 13

Doppelbrechung der Fraktionen eines Triacetates. Fraktionen in direkter Reihenfolge hintereinander ausgefällt



Figur 14

Doppelbrechung der Unterfraktionen der Kurve I Figur 13

Die nächstfolgenden Fraktionen sind dagegen nur schwach doppelbrechend und war die letzte Ausfällung infolge zu geringer Anisotropie nicht mehr zu untersuchen.

Eine Fraktionierung von a_1 (Figur 14) ergab, daß ebenfalls auch hier eine Anreicherung der optisch anormalen Substanz in der ersten Fraktion möglich ist. Die optische Untersuchung dieser beiden Fraktionen ist in Figur 14 aufgetragen.

Damit hat sich gezeigt, daß Di- und auch Triacetate mit starker Doppelbrechung sich bei der Fraktionierung in optischer Hinsicht völlig gleich verhalten, denn in beiden Fällen ist es möglich, eine Aufteilung der Produkte in stark und schwach doppelbrechende Anteile durchzuführen.

Nach diesen Feststellungen müssen die Acetate mit abnormalem optischem Verhalten Beimengungen enthalten, die durch Fraktionierung in den jeweils ersten Fraktionen angereichert werden können. Diese groben Anteile sind jedoch filtrierbar und treten viskosimetrisch nicht in Erscheinung. Dabei müssen die Partikel dieser Anteile sehr groß sein und die Form langer, starrer Stäbe haben, was ihre leichte Orientierbarkeit im Strömungsfeld zur Folge hat. Auch die Tatsache, daß die Stärke der Doppelbrechung schon bei sehr geringen Gefällen ein Maximum erreicht, spricht für die Richtigkeit dieser Annahme. Infolge der langen Gestalt dieser Partikel wird schon bei niederen Gefällswerten ein gewisser Sättigungsgrad, die Orientierung, erreicht, so daß die Stärke der Doppelbrechung nicht mehr weiter zunehmen kann. Da ein derartiges optisches Verhalten bisher selbst bei den höchstmolekularsten Polystyrolen (Figur 2, Seite 40) noch nicht beobachtet werden konnte, so müssen diese Partikel die Moleküle jener Polystyrole an Länge und Gewicht um ein Bedeutendes übertreffen.

Die Annahme, daß gewisse Acetate Beimengungen von großen Partikel enthalten, die im Strömungsfeld leicht gerichtet werden, kann durch folgendes Experiment noch näher geprüft werden. Bei der Fraktionie-

Tabelle 22

Analytische Eigenschaften der Fraktionen aus Figur 15

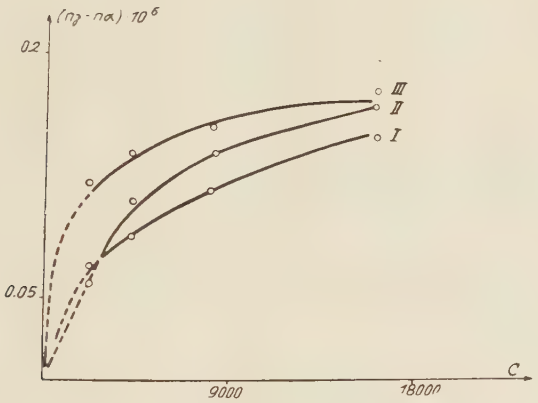
Kurve		Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.
I	D_6 a_1	0,0032	1,181	56,6	65100	54,1
II	D_6 b_1	0,0032	1,190	59,4	68300	53,8
III	D_6 c_1	0,0032	1,199	62,2	71500	54,0

rung (Seite 27) eines Acetates mit normalem optischem Verhalten dürften keine starken Effekte in den ersten Fraktionen auftreten, da hier im Ausgangsmaterial keine gröberen Anteile enthalten sind.

Tabelle 23

Analytische Figur der Acetate aus Figur 16

Kurve		Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ rel.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.
I	D_8 a_1	0,0024	1,147	61,3	70500	54,8
II	D_8 b_1	0,0024	1,159	66,5	76300	54,6
III	D_8 c_1	0,0024	1,175	72,9	83800	55,0



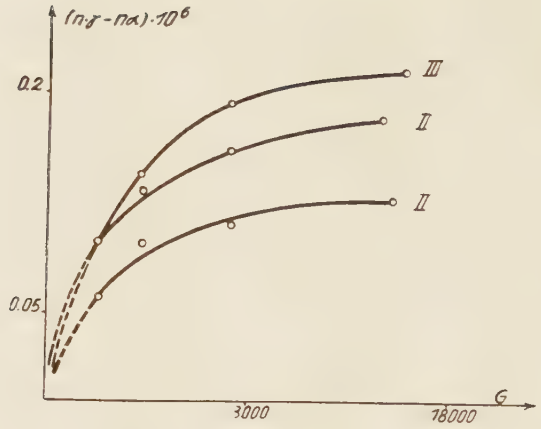
Figur 15

Strömungsdoppelbrechung der Fraktionen eines Acetates mit normalem optischem Verhalten 0,04 mol in Cyclohexanon

Tatsächlich ist es, wie aus Figur 15 zu entnehmen, bei Acetaten, die dem Typus b entsprechen, nicht möglich, den optischen Effekt in den ersten Fraktionen zu vergrößern.

Um diesen Befund noch weiter zu erhärten, wurden auch die Fraktionen (Seite 24) eines technischen Acetats von Wacker, München, mit normalem optischem Verhalten untersucht.

Auch hierbei konnte nur eine so geringe Steigerung der Anisotropie erreicht werden, wie sie auf Grund der Mol-Gewichtsbestimmung im Rahmen einer polymerhomologen Reihe zu erwarten ist.



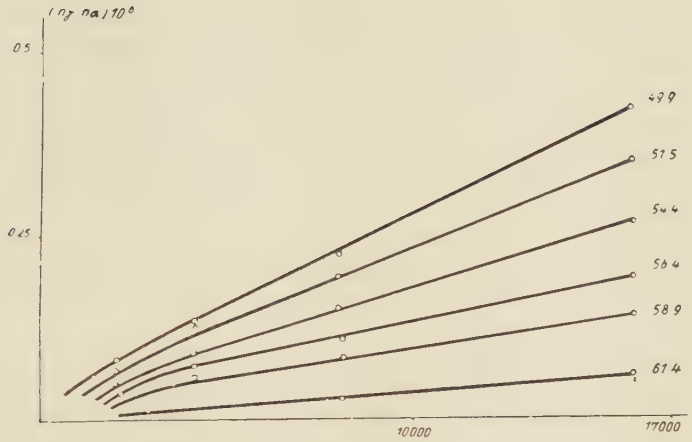
Figur 16

Strömungsdoppelbrechung der Fraktionen eines Acetats (Wacker, München) mit normalem optischem Verhalten 0,04 mol in Cyclohexanon

Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen dürfte es feststehen, daß das optisch anormale Verhalten einiger Acetate nicht durch Unterschiede im gesamten Molekülbestand hervorgerufen wird, sondern daß bei diesen Produkten ein Körper mit großen Partikeln vorhanden sein muß. Es muß nun die Frage geklärt werden, was sind diese großen Partikel? Dabei sind in der Hauptsache drei Möglichkeiten vorhanden.

1. Das Zustandekommen der großen Partikel ist auf Aggregatbildung zurückzuführen.
2. Die hochmolekularen Anteile sind mizellare Gebilde, eventuell drei dimensionale Makromoleküle, die infolge nur geringer Einwirkung des Reaktionsgemisches bei der Azetylierung auf die native Zellulose erhalten geblieben sind.
3. Die Beimengung bei einigen Acetaten ist gar keine Zellulose, sondern eine Fremdsubstanz, deren Moleküle die Form langer Stäbe von hohem Mol-Gewicht haben und die der Zellulose von Natur aus beigegeben ist.

Zu 1. Es ist möglich, daß bei der geringen Anzahl von Acetatgruppen eine Aggregatbildung durch die nicht veresterten OH-Gruppen stattfinden kann. Eine Untersuchung verschiedener Acetate mit denselben $\frac{\eta\,\text{spez}}{\text{Cgm}}$-Werten, aber Unterschieden im Azetylgehalt, gestattete es, diese Frage näher zu prüfen. In Figur 17 sind die Ergebnisse der Messungen einer solchen Reihe aufgetragen.



Figur 17

Strömungsdoppelbrechung von Acetaten mit verschiedenem Azetylgehalt. 0,08 mol in Glykolform

Tabelle 24

Analytische Eigenschaften der Acetate aus Figur 17

Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.
0,0032	1,167	52,2	60000	61,4
0,0032	1,169	52,8	60700	58,9
0,0032	1,168	52,5	60300	56,4
0,0032	1,168	52,5	60300	54,4
0,0032	1,169	52,8	60700	51,5
0,0032	1,166	51,9	59700	49,9

Die Untersuchungen wurden mit 0,08 mol Lösungen in Glykolformal durchgeführt. Da dieses Lösungsmittel Di- und auch Triacetat löst, waren die Lösungsbedingungen bei sämtlichen Lösungen dieselben. Die höhere Konzentration wurde gewählt, um die bei höherem Azetylierungsgrad nur noch schwache Doppelbrechung genügend genau untersuchen zu können. Dabei erkennt man, daß die Doppelbrechung desto schwächer wird, je größer der Azetylgehalt ist. Ein Produkt von 62,6 war wegen zu geringer Stärke der Doppelbrechung nicht mehr zu untersuchen.

Dieselben Beobachtungen hat Möring[48] bei der Untersuchung der Doppelbrechung von Fasern aus Azetylzellulosen gemacht. Auch hier sinkt die Stärke der Doppelbrechung mit steigendem Azetylgehalt ab und wird zwischen 62 und 62,5 % Essigsäure negativ. Ein analoges Verhalten zeigen auch die Nitrozellulosen[49], nur daß diese stärker negativ werden als die Azetylzellulosen. Ähnliche Verhältnisse sind in früheren Untersuchungen von R. Signer[50] auch am Polyvinylacetat beobachtet worden.

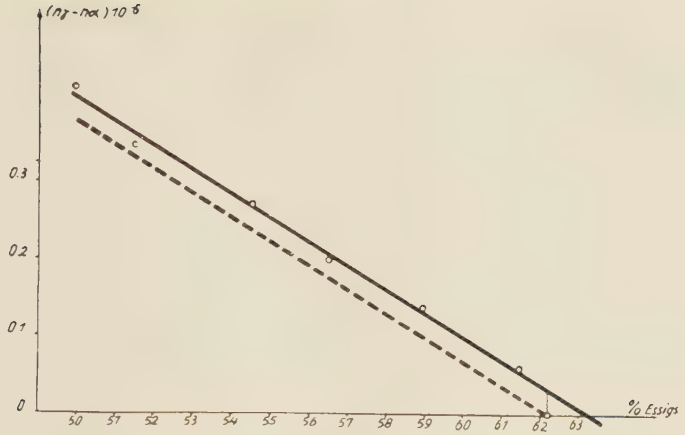
Der Verlauf der Kurven in Figur 17 zeigt, daß das optisch abnormale Verhalten nichts mit dem Azetylgehalt zu tun hat. Die großen Partikel können also nicht durch eine Aggregatbildung unveresterter OH-Gruppen entstanden sein.

Diese Versuche gestatten aber auch eine weitere wichtige Frage eingehender zu untersuchen. Die Strömungsdoppelbrechung setzt sich unter allen Umständen immer aus zwei Effekten zusammen, und zwar der Eigendoppelbrechung der Moleküle und der Formdoppelbrechung nach Wiener. Wie groß der Anteil der beiden Arten von Doppelbrechung an der Gesamtstärke der Strömungsdoppelbrechung ist, kann nach dieser Methode nicht entschieden werden. Dagegen weiß man, daß bei einem Essigsäuregehalt von ca. 62,0—62,5 % die Eigendoppelbrechung gleich Null wird. Trägt man nun die Stärke der Doppelbrechung in Abhängigkeit vom Essigsäuregehalt, wie in Figur 18 auf, so müßte die Kurve die Abzisse bei einem Essigsäuregehalt von 62,0—62,5 schneiden. Bei diesen Werten müßte die Eigendoppelbrechung der Moleküle gleich Null sein, wie durch die Untersuchungen an Fasern aus Azetylzellulose festgestellt worden war. Dies ist aber, wie aus Figur 18 zu ersehen ist, nicht genau der Fall, sondern die Strömungsdoppelbrechung wird erst bei einer etwas höheren Azetylzahl negativ. Diese Differenz wird durch den Anteil der Wienerschen Doppelbrechung an der gesamten Strömungsdoppelbrechung hervorgerufen. Damit ist eine Bestimmung der Formdoppelbrechung durchgeführt. Bringt man diese in Abzug, so erhält man die in Figur 18 angedeutete gestrichelte Linie, die damit die reine Eigendoppelbrechung der untersuchten Acetate wiedergibt. Man erkennt also, daß das Zustandekommen der Strömungsdoppelbrechung bei normalem optischem Verhalten größtenteils auf die Eigendoppelbrechung der Moleküle zurückzuführen ist. Diese Feststellungen stimmen natürlich nur dann, wenn keine größeren Partikel vorliegen, die wie festgestellt, das optische Verhalten der Acetate verändern.

Diese Untersuchungen können aber auch noch durch einen anderen interessanten Hinweis erweitert werden. Nachdem bekannt ist, daß der

---

[48] Möhring: Wiss. und Technik 2, 70 (1923).
[49] Ambronn: Frey: Das Polarisationsmikroskop S. 170.
[50] Signer: Ztschr. phys. chem. Abt. A Bd. 150 S. 264.



Figur 18

Abhängigkeit der Stärke der Doppelbrechung vom Azetylgehalt.
0,08 mol in Glykolforman, Gefälle 16 000
Ausgezogene Linie: Eigendoppelbrechung + Formdoppelbrechung.
Gestrichelte Linie: Reine Eigendoppelbrechung der Moleküle.

Wienersche Anteil in der Gesamtstärke der Doppelbrechung bei normalen Acetaten sehr gering ist, müßte es möglich sein, durch Messung der Strömungsdoppelbrechung eine Bestimmung des Essigsäuregehalts durchzuführen. Dabei ist allerdings Voraussetzung, daß immer in demselben Lösungsmittel, bei derselben Temperatur und demselben Gefälle gearbeitet wird. Ferner muß bekannt sein, daß keine gröberen Partikel vorliegen, eine Voraussetzung, die nicht immer leicht zu erfüllen sein wird. Immerhin dürfte es wohl möglich sein, durch eine Erweiterung des Versuchsmaterials und unter genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen, bei Acetaten mit normalem optischem Verhalten eine Bestimmung des Azetylgehalts nach der Methode der Strömungsdoppelbrechung durchzuführen.

Nachdem, wie schon erwähnt, Unterschiede im Azetylgehalt das Auftreten größerer Partikel nicht zu erklären vermag, müßten andere Gründe dafür vorliegen. Eine weitere Untersuchung befaßte sich daher mit der Frage, ob der Aschegehalt der Produkte mit dem anormalen optischen Verhalten in Beziehung steht. Es wurde nämlich bei Prüfung zweier technischer Acetate mit starker und schwacher Doppelbrechung auf ihren Aschengehalt gefunden, daß dieser bei der Substanz mit geringer Anisotropie bedeutend größer ist.

Tabelle 25

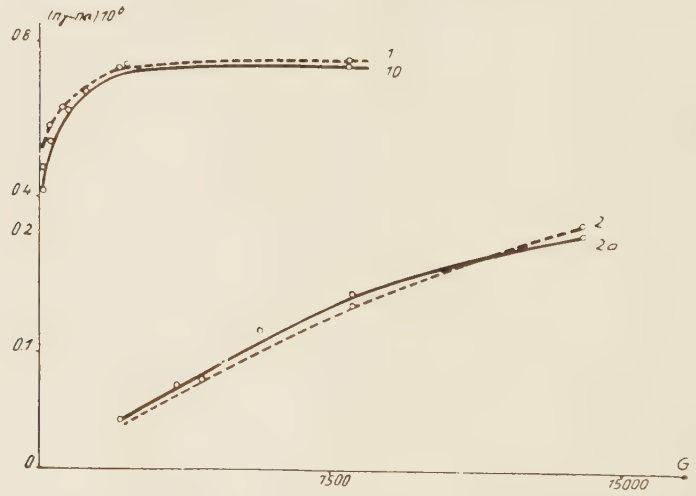
Aschengehalt zweier Acetate mit verschieden starker Doppelbrechung

D_3	D_3 entsalzt	D_6	D_6 entsalzt
0,08	0,04	0,39	0,06

Ulmann[51] hatte bei technischen Azetylzellulosen gefunden, daß der Aschegehalt von großem Einfluß auf die Dispergierbarkeit dieser Substanzen sein kann. Pringsheim[52] und Bergmann[53] haben dieselben Beobachtungen am Insolin gemacht. Auch alle Globuline können nur mit Salz in Lösung gehalten werden.

Es wurden daher beide Produkte entsalzt (Tabelle 25) und die danach gefundene Stärke der Doppelbrechung zusammen mit den Werten der früheren Untersuchungen in Figur 19 aufgetragen.

Die gestrichelte Linie zeigt die Doppelbrechung vor dem Entsalzen und ist daraus zu ersehen, daß der Aschengehalt ohne Einfluß auf die



Figur 19

Doppelbrechung einiger Acetate mit hohem und niedrigem Aschengehalt. 0,04 mol in Cyclohexanon

---

[51] Ulmann: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1217 (1935).
[52] Pringsheim: Liebigs Ann. 450, 255, 256, 259 (1926).
[53] Bergmann: Liebigs Ann. 448, 76 (1926).

Strömungsdoppelbrechung ist. Unterschiede im Dispersitätsgrad, hervorgerufen durch verschiedenen Aschengehalt, können also nach der Methode der Strömungsdoppelbrechung nicht festgestellt werden. Ebenso muß eine Aggregatbildung durch den verschiedenen Salzgehalt bei den weiteren Betrachtungen ausgeschlossen werden.

Die nächsten Untersuchungen dienen der Prüfung der Stabilität der großen Partikel. Sind diese reversibel dissoziierende Aggregate, so müßte sich dies bei Messungen in den verschiedensten Konzentrationen zu erkennen geben. Die bisher stärkste Doppelbrechung konnte bei der Fraktion D_3c_1 beobachtet werden. Da angenommen werden kann, daß daher diese Substanz die meisten Anteile der groben Partikel enthält, so wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Stärke der Doppelbrechung bei diesem Produkt genau untersucht.

Die $n\gamma - n\alpha$-Werte nehmen (Figur 20) proportional mit der Konzentration ab. Selbst in 16facher Verdünnung ist eine Bestimmung der Doppelbrechung bei diesem Produkt noch möglich. Diese Feststellung, sowie auch die proportionale Abnahme der Stärke der Doppelbrechung mit der Konzentration, schließen eine Dissoziation der Aggregate bei Änderungen der Konzentrationen aus.

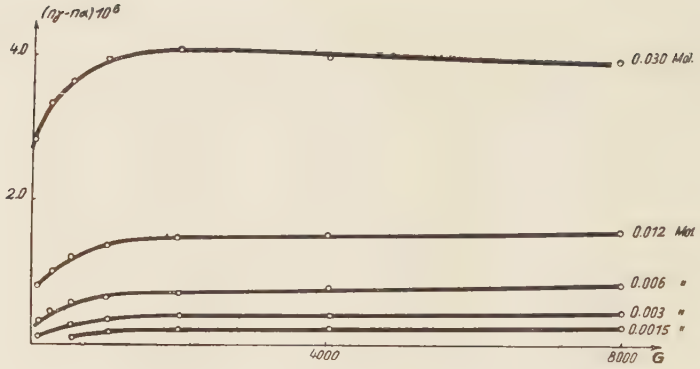
Tabelle 26

Analytische Eigenschaften der Acetate aus Figur 19

Kurve	Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.
1 D_3	0,0032	1,182	56,9	65400	54,1
D_3 1_a entsalzt	0,0032	1,183	57,2	65700	53,9
2 D_6	0,0032	1,168	52,5	60300	54,4
D_6 2_a entsalzt	0,0032	1,167	52,5	60000	54,0

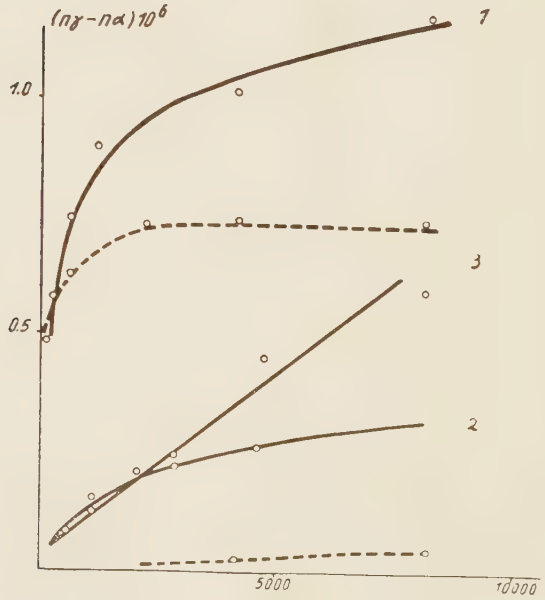
Von einer Anzahl von Forschern wurde festgestellt, daß hochpolymere Substanzen in Eisessig zum Teil bis zu den kleinsten Einheiten dispergiert werden. Besonders Heß[54] vertritt diese Auffassung, gestützt auf die Ergebnisse kryoskopischer Untersuchungen. Schon in Figur 8 konnte gezeigt werden, daß das optisch normale und anormale Verhalten unabhängig vom Lösungsmittel ist. Es war daher von besonderem Interesse, diese Feststellungen noch durch einige Untersuchungen in Eisessig zu erweitern.

[54] Heß: Chemie der Cellulose Leipzig 1928 S. 590.



Figur 20

Konzentrationsabhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung eines Diacetates



Figur 21

Strömungsdoppelbrechung von Zelluloseacetaten in Eisessig

Ist das Zustandekommen gröberer Partikel auf Aggregatbildung zurückzuführen, so müßte, wenn überhaupt, dann gerade in diesem Lösungsmittel nach der Auffassung von Heß eine Dissoziation eintreten, die sich in einer viel schwächeren Doppelbrechung zu erkennen geben müßte. Gleichzeitig ist es dadurch möglich, einen allgemeinen Beitrag über die Kenntnisse der Moleküldissoziation in Eisessig zu liefern.

Tabelle 27

Analytische Daten der Acetate aus Figur 21

	Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.
Kurve 1	0,0032	1,182	56,9	65400	54,1
Kurve 3	0,0032	1,168	52,5	60300	54,4

Die Ergebnisse der Untersuchung von Zelluloseacetaten in Eisessig sind in Figur 21 aufgezeichnet. Hierin gibt Kurve 1 den Verlauf der Doppelbrechung eines Acetats mit starker Anisotropie in 0,04 mol Lösung wieder. Kurve 3 zeigt das Verhalten eines Acetats mit geringer Anisotropie , ebenfalls in 0,04 mol Lösung. Die gestrichelten Linien zeigen die $n\gamma - n\alpha$-Werte derselben Produkte in Cyclohexanon. Die Konzentration ist dieselbe.

Wie zu ersehen, treten auch in Eisessig die Typen a und b auf. Würden die größeren Partikel in diesem Lösungsmittel dispergiert, so müßte eine viel geringere Doppelbrechung gefunden worden sein. Auch das Acetat mit normalem optischem Verhalten ergibt in Eisessig dasselbe optische Bild. Die Gründe für die stärkere Doppelbrechung in Eisessig gegenüber Cyclohexanon können mit den Unterschieden im Brechungsindex Eisessig 1,37, Cyclohexanon 1,453 nicht erklärt werden. Zur Klärung dieser Frage werden eingehende Untersuchungen nötig sein. Immerhin müßten bei einer Dispergierung zu kleineren Bausteinen geringere $n\gamma - n\alpha$-Werte gefunden worden sein, was wie Figur 21 zeigt, aber nicht der Fall ist.

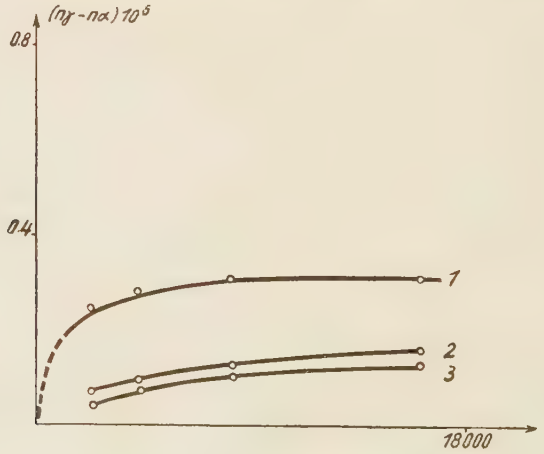
Heß[55] hatte beobachtet, daß ein Diacetat in Konzentrationen von 0,1 bis 0,6 % Depressionen ergab, die für eine Dispergierung bis zu $(C_6)_1$ sprechen. Um diesen Befund zu prüfen, wurde auch eine Messung der Strömungsdoppelbrechung in diesem Konzentrationsbereich durchgeführt. Kurve 2 in Figur 21 zeigt den Verlauf der $n\gamma - n\alpha$-Werte des in Kurve 1 wiedergegebenen Acetates in einer 0,25 %-Lösung. Wie man erkennt, hat

[55] Heß und Schulze: Liebigs Ann. 448/99 (1926) 455/81 (1927).

die Stärke der Doppelbrechung proportional mit der Konzentration abgenommen und dürfte eine Dispergierung bis zu den kleinsten Bausteinen demnach unmölich sein. Glukose zeigt, wie eine Messung ergab, keine Strömungsdoppelbrechung.

Die Untersuchungen der Abhängigkeit der Stärke der Doppelbrechung vom Azetylgehalt (Figur 17) vom Salzgehalt (Figur 19) in verschiedenen Konzentrationen (Figur 20) und in Eisessig (Figur 21) haben somit ergeben, daß die Möglichkeit einer Bildung gröberer Partikel bei einigen Acetaten durch Aggregationen in Zukunft nicht mehr zur Diskussion gestellt zu werden braucht. Es wäre nach den Ergebnissen dieser Messungen nicht einzusehen, warum gerade einige Acetate zur Bildung größerer Partikel befähigt sind, während bei anderen Produkten diese Eigenschaft nicht vorhanden ist. Daher müssen andere Gründe für das optisch anormale und normale Verhalten der Zelluloseacetate verantwortlich zu machen sein.

Zu 2. Die zweite Möglichkeit, die das Auftreten gröberer Anteile zur Folge haben kann, besteht darin, daß infolge der fibrillären Struktur der Zellulose noch größere nicht ganz durchazetylierte mizellare Gebilde bei einigen Acetaten enthalten sein können. Diese besitzen ein hohes Mol-Gewicht und haben die Form langer, starrer Stäbe, was ihre leichte Orientierbarkeit im Strömungsfeld zur Folge hat. Einen wertvollen Hinweis hierfür lieferten die Untersuchungen der aus Linters und Zellstoff hergestellten Acetate (Figuren 10 u. 11). Während bei Verwendung von Zellstoff als Ausgangsmaterial immer Acetate mit normalem optischem



Figur 22
Strömungsdoppelbrechung einiger unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Triacetate

Verhalten gefunden werden konnten, können bei der Azetylierung von Baumwollzellulose (Linters), je nach den Herstellungsbedingungen, Acetate auftreten, die dem Typus a oder dem Typus b entsprechen.

Im Folgenden soll nun versucht werden, zu erfahren, unter welchen Bedingungen bei der Azetylierung mizellare Anteile des Ausgangsmaterials erhalten bleiben. Zur Prüfung dieser Frage wurden eine ganze Anzahl Azetylierungen durchgeführt (Seite 14), bei denen die chemische Wahl des Systems, sowie auch die mechanischen Bedingungen stark variiert wurden.

Tabelle 28

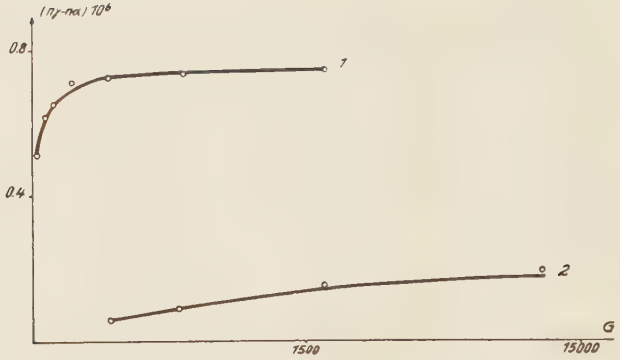
Analytische Eigenschaften der Acetate aus Figur 22

Kurve	Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.	Bemerkungen
1	0,0032	1,167	52,2	60000	60,8	Betriebs-Tri-Acetat
2	0,0032	1,164	51,3	50700	61,2	Labor-Tri-Acetat Katalys. H_2SO_4
3	0,0032	1,208	65,0	74700	61,3	Labor-Tri-Acetat Katalys. $ZnCl_2$

Bei den in Figur 22 untersuchten Acetaten ist das Ausgangsmaterial für die Azetylierung in allen drei Fällen derselben Sendung Linters entnommen. Kurven 1 und 3 zeigen zwei Triacetate, die mit Schwefelsäure als Katalysator durch Azetylierung mit Anhydrid hergestellt worden sind. Während aber Kurve 1 ein technisches Produkt ist, ist das Acetat der Kurve 2 durch eine Azetylierung im Laboratorium hergestellt. Kurve 2 gibt die $n\gamma - n\alpha$-Werte eines Triacetates wieder, das genau unter denselben Bedingungen wie bei Kurve 3 hergestellt worden ist, bei dem aber Zinkchlorid als Katalysator benutzt wurde. Die Kurven 2 und 3 zeigen eine deutliche Übereinstimmung, dagegen ergibt die Kurve 1 des technischen Acetates eine stärkere Doppelbrechung. Nach diesen Befunden scheint eine Variation des chemischen Systems keinen Einfluß auf die Stärke der Doppelbrechung zu besitzen. Dagegen müssen die verschiedenen mechanischen Bedingungen, wie sie bei großtechnischen Prozessen und bei laboratoriumsmäßig hergestellten Acetaten vorliegen, das Verhalten der Acetate im Strömungsfeld wesentlich beeinflussen.

Um diese Feststellung noch genauer zu prüfen, wurden die in Figur 23 wiedergegebenen Untersuchungen durchgeführt.

Beide Acetate wurden durch Azetylierung desselben Ausgangsmaterials mit Schwefelsäure als Katalysator hergestellt. Dagegen ist das Acetat der Kurve 1 wieder einem großtechnischem Ansatz entnommen, während das Produkt in Kurve 2 durch Azetylierung in einem Labora-



Figur 23
Strömungsdoppelbrechung zweier technischer und laboratoriumsmäßig hergestellter Diacetate

Tabelle 29
Analytische Eigenschaften der Acetate aus Figur 23

Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.	Bemerkungen
0,0032	1,166	51,9	59700	54,7	Betriebs Di-Acetat
0,0032	1,157	49,1	56400	54,3	Labor Di-Acetat

toriumsversuch dargestellt wurde. Hier treten die Unterschiede in der Doppelbrechung noch deutlicher in Erscheinung.

Die Ursache für das Auftreten gröberer Partikel bei einigen Acetaten ist danach auf die verschiedene mechanische Beanspruchung des Ausgangsmaterials bei großtechnischer Azetylierung und bei Azetylierungen im Laboratorium zurückzuführen.

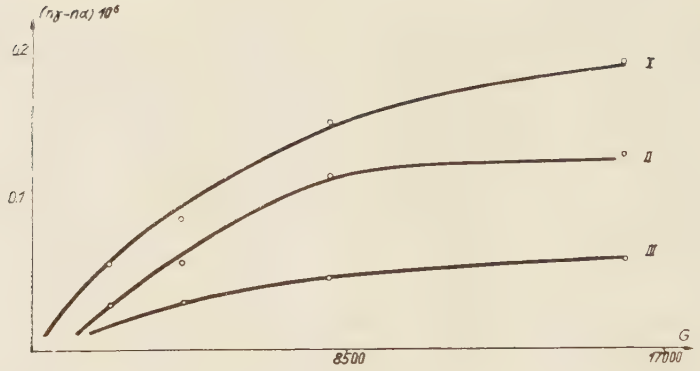
Eine Erklärung hierfür kann gegeben werden, wenn man den makromolekularen Bau der Zellulose berücksichtigt. Wie schon im Abschnitt über Bau und Reaktionsweise der Zellulose mitgeteilt, ist diese aus Makromolekülen aufgebaut, die durch Querstrukturen miteinander verbunden sind. Es ist nun gut möglich, daß das optische normale und anormale Verhalten auf diese Querstrukturen zurückzuführen ist. Es ist denkbar, daß bei Durchführung der Azetylierungen diese Querverbindungen nicht immer ganz zerstört werden, wodurch zwei- oder dreidimensionale Makromoleküle bei einigen Acetaten auftreten können, die

natürlich ein sehr hohes Mol-Gewicht besitzen und die Form langer, starrer Stäbe haben. Die Tatsache, daß laboratoriumsmäßig hergestellte Acetate immer ein optisch normales Verhalten zeigen, kann nun einfach gedeutet werden. Bei diesen Produkten kann eine genügend gute Quellung des Ausgangsmaterials ohne weiteres durchgeführt und auch durch intensives Rühren ein vollkommenes Durchreagieren der Linters erreicht werden. Hierbei werden natürlich die Querstrukturen vollkommen zerstört und können keine gröberen Partikel im Form zwei- oder dreidimensionaler Makromoleküle auftreten. Danach müssen bei normal durchgeführten Azetylierungen diese Acetate dem Typ b entsprechen.

Ganz anders dagegen liegen die Verhältnisse bei den in der Technik durchgeführten Azetylierungen. Schon die Mengen, mit denen dort gearbeitet wird, bringen es mit sich, daß eine vollkommene Durchfeuchtung nur schwer durchzuführen ist. Auch ein Durchrühren der ganzen Masse mit dem Reaktionsgemisch kann hier längst nicht so vollkommen wie bei laborationsmäßig hergestellten Produkten sein. Damit ist hier die Möglichkeit, daß die mizellare Struktur der Zellulose nicht ganz zerstört wird, viel größer. In diesen Acetaten können demnach noch mizellare Anteile von hohem Mol-Gewicht auftreten, die infolge ihrer Länge und Größe im Strömungsfeld leicht orientiert werden und damit das optisch anormale Verhalten dieser Acetate hervorrufen. Die Unterschiede in der Stärke der Doppelbrechung bei technisch hergestellten Acetaten dürften auf die verschiedenen mechanischen Beanspruchungen und Azetylierungsbedingungen (Art der Befeuchtung des Ausgangsmaterials) zurückzuführen sein, die gerade bei diesen Prozessen stark variieren. Auch die Tatsache, daß Zellstoffacetate immer schwach doppelbrechend sind, kann nun erklärt werden. Da, wie gesehen, das Auftreten mizellarer Anteile durch die Querstrukturen der Zellulose hervorgerufen wird, im Zellstoff aber durch den Aufschluß des Holzes tiefgreifende strukturelle Veränderungen hervorgerufen worden sind, so ist es denkbar, daß hier gar keine mehr-dimensionalen Makromoleküle mehr vorliegen. Infolgedessen zeigen die Zellstoffacetate immer einen normalen Verlauf der Stärke der Doppelbrechung.

Nach den hier entwickelten Anschauungen über das Zustandekommen gröberer Partikel bei einigen Acetaten müßte es möglich sein, eine Azetylierung so zu leiten, daß wenigstens noch geringe mizellare Anteile bei einigen Produkten enthalten sind, was ein optisch anormales Verhalten zur Folge hätte. Zur Prüfung dieser Frage wurden folgende Untersuchungen durchgeführt.

Unter Variieren der Temperatur und der Azetylierungsdauer wurden, wie schon auf Seite 16 näher beschrieben, drei Diacetate hergestellt und deren optische Untersuchung in Figur 24 aufgetragen. Kurve I zeigt darin den Verlauf der $n\gamma - n\alpha$-Werte.



Figur 24

Strömungsdoppelbrechung der durch verschiedene Azetylierungsdauer hergestellten Acetate. 0,04 mol in Cyclohexanon

Tabelle 29

Analytische Eigenschaften der Acetate aus Figur 24

Kurve	Cgm	η rel.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.
I D_I	0,0024	1,156	65,0	74700	53,8
II D_{II}	0,0032	1,157	49,1	56400	54,3
III D_{III}	0,0064	1,214	33,3	38300	54,5

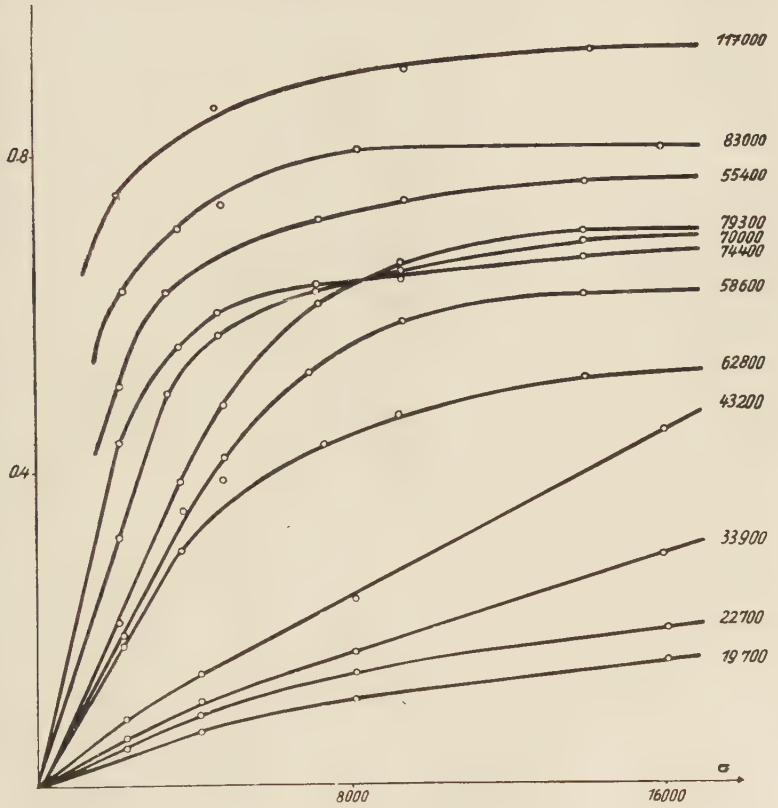
des unter den mildesten Bedingungen hergestellten Acetates, während die Kurven II und III die Doppelbrechung der Acetate mit etwas längerer Azetylierungsdauer wiedergeben. Berücksichtigt man die $\frac{\eta \text{ spez}}{\text{Cgm}}$-Werte aus Tabelle 29, so scheint die verschiedene Stärke der Doppelbrechung größtenteils auf diese Viskositätsunterschiede zurückzuführen zu sein.

Es besteht jedoch die Möglickheit, daß das Vorhandensein gröberer Partikel infolge zu geringer Mengen nicht in Erscheinung tritt. Wenn solche vorliegen, dann müßte es nach den bisherigen Erfahrungen möglich sein, durch Fraktionierung eine Anreicherung in den jeweils ersten Fraktionen durchzuführen. Diese müßten sich in ihrem optischen Verhalten deutlich von den anderen unterscheiden.

Der Klärung dieser Frage dient folgende Versuchsreihe. Eine Fraktionierung (S. 29) der durch verschiedene Azetylierungsdauer hergestellten Acetate ergibt eine polymerhomologe Reihe (Schema S. 33). Unter-

sucht man diese Reihe auf ihre Doppelbrechung, so erhält man die Kurven in Figur 25.

Nach den bisherigen Erfahrungen war damit zu rechnen, daß die $n\gamma - n\alpha$-Werte, wenn keine mizellaren Anteile vorliegen, um so größer sein werden, je höher die Viskosität ist. Bis zu einem Mol-Gewicht von



Figur 25

Strömungsdoppelbrechung der polymerhomologen Reihe von Diacetaten. 0,06 mol in Glykolforman

45 000 wird diese Ansicht auch vollkommen bestätigt, doch darüber hinaus ist nur noch eine geringe Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Viskosität festzustellen. Eine Erklärung hierfür kann nur gegeben werden, wenn man das Fraktionierungsschema (S. 33) näher betrachtet und dabei die früher gemachten Erfahrungen verwertet.

Danach ist die starke Doppelbrechung der Fraktion vom Mol-Gewicht 55 400 ohne weiteres zu verstehen und so zu erklären, daß in dem durch schonende Azetylierung hergestellten Acetat noch Anteile enthalten sein müssen, die eine starke Anisotropie im Strömungsfeld hervorrufen, die durch die Fraktionierung angereichert worden sind. Dagegen zeigt die Fraktion D III a_1 Mol-Gewicht 62 800 eine nur geringe Doppelbrechung. Hierin sind sämtliche Querstrukturen durch die längere Azetylierungsdauer zerstört und können also auch nicht durch eine Fraktionierung angereichert werden.

Betrachtet man nach diesen Überlegungen den Verlauf der Kurven in Figur 25, so ist deren scheinbare Willkürlichkeit gut zu erklären. Auch die Neigung dieser Kurven zur Gefällsachse ist eine sehr verschiedene. Während es bei den niederen Acetaten den Anschein hat, daß ein Sättigungsgrad der Orientierung erst bei sehr hohen Gefällswerten erreicht werden kann, wird dieser Endzustand bei dem höheren Mol-Gewicht schon sehr früh verwirklicht. Dabei ist die Neigung der Kurven nicht von der Viskosität abhängig, sondern von der Stelle, den das betreffende Acetat im Fraktionsschema einnimmt.

Die optische Untersuchung der polymerhomologen Reihe hat damit gezeigt, daß es durch schonende Azetylierung mit anschließender Fraktionierung möglich ist, Acetate herzustellen, die ein optisch anormales Verhalten zeigen. Über die Frage, ob die mizellartige Substanz Zellulose ist oder eine Fremdsubstanz darstellt, kann nach diesen Versuchen nichts gesagt werden.

Zu 3. Einen gewissen Anhaltspunkt kann man für diese dritte Möglichkeit aber durch Kombination eines Ergebnisses der Ultrazentrifugierung mit den Untersuchungen der Strömungsdoppelbrechung erhalten.

Die Untersuchungen in der Zentrifuge ergaben, daß 0,5 % grobdisperse Anteile vorliegen müssen. In diesem Fall findet man eine Doppelbrechung von $n\delta - n\alpha = 0{,}75 \cdot 10^{-6}$. Die Fraktionsversuche hatten gezeigt, daß die Doppelbrechung auf diese mizellare Substanz zurückzuführen ist. Berechnet man die Doppelbrechung, die das Produkt bei fester Substanz in vollkommen orientiertem Zustand hätte, so findet man den Wert 0,02. Ambronn[56] hat an einer nitrierten Faser 0,01 gefunden, Viskose[57] hat eine Doppelbrechung von 0,06. Damit zeigt sich, daß diese Partikel azetylierte Zellulose sein können.

Der durch die Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung gleichzeitig ermittelte Auslöschwinkel ergab bei den Azetylzellulosen ein nach den bisherigen Erfahrungen vollkommen anormales Bild. Dies dürfte auf die gleichzeitige Anwesenheit sehr langgestreckter und im Vergleich dazu sehr kurzer Teilchen zurückzuführen sein. In einer besonderen

---

[56] Ambronn: Polarisationsmikroskop.
[57] Valko: Kolloidchem. Grundlagen der Textilveredlung, Springer 1937.

Abhandlung, in der dieses Problem auch von der mathematischen Seite her betrachtet wird, sollen diese Erscheinungen bei einer späteren Veröffentlichung noch näher diskutiert werden.

Von den auf Seite 76 gegebenen drei Möglichkeiten hat sich demnach die Vorstellung, daß das Auftreten mizellarer Anteile auf den makromolekularen Bau der Zellulose zurückzuführen ist, als am besten geeignet erwiesen. Diese Auffassung gestattet es, das normale und anormale Verhalten der Azetylzellulose durch das Vorhandensein zwei- oder drei-dimensionaler Makromoleküle zu erklären, sowie auch die Entstehung dieser mizellartigen Substanz näher zu diskutieren. Wie Azetylierungsversuche ergaben, ist das Auftreten gröberer Partikel insbesondere auf die mechanische Beanspruchung des Ausgangsmaterials vor und nach der Azetylierung sowie auf ein gutes Durchreagieren der ganzen Reaktionsmasse zurückzuführen. Dabei wird die fibrillare Struktur der Zellulose mehr oder weniger zerstört, was von bedeutendem Einfluß auf das optische Verhalten der Azetyte im Strömungsfeld ist.

Um den Lösungszustand der Azetylzellulosen noch eingehender untersuchen zu können, wurden einige der auf ihre Strömungsdoppelbrechung gemessenen Acetate auch in der Svedbergschen Zentrifuge untersucht. Etwa anwesende grobdisperse Anteile mußten dabei deutlich feststellbar sein. Gleichzeitig ermöglichten diese Messungen auch eine Bestimmung der Sedimentationskonstanten der Azetylzellulosen.

Im folgenden Abschnitt sollen diese Untersuchungen näher beschrieben werden.

Über das Verhalten von Zelluloseacetaten in der Svedbergschen Geschwindigkeitszentrifuge

Die Heranziehung der Svedbergschen Sedimentationszentrifuge zur Untersuchung von Zelluloseacetatlösungen sollte in der Hauptsache zur Klärung folgender zwei Fragen beitragen:

1. Sind bei einigen Acetaten mizellare Anteile vorhanden, die die verschiedene Stärke ihrer Doppelbrechung bedingen?

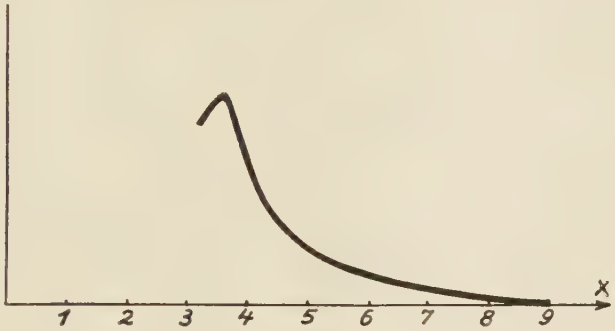
2. Wie ist das allgemeine Verhalten der fadenmolekular dispersen Zelluloseacetate im Zentrifugalfeld, im Hinblick auf die Untersuchungen der Polystyrole und Methylzellulosen?

Es sei vorausgeschickt, daß beide Fragen zur vollen Zufriedenheit beantwortet werden konnten, womit ein neuer Beweis für die Leistungsfähigkeit der Zentrifuge erbracht sein dürfte.

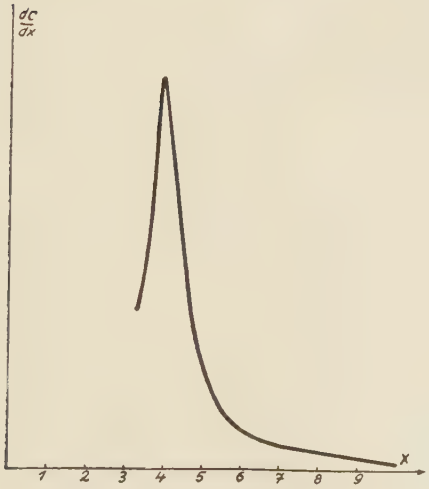
Die Messungen wurden in Lösungen von Azeton durchgeführt und mußte erst eine für dieses Lösungsmittel dichte Zelle konstruiert werden. Dies gelang durch Herstellung eines Films aus polyacrylsaurem Ammonium, der durch Zusatz von einigen Prozenten Zucker genügend elastisch gemacht werden konnte. Da es nicht möglich war, durch Überschichtung mit Glyzerin ein Verdampfen des Azetons zu verhindern, so wurde die Zelle mit einem kleinen Deckel versehen, der durch Dazwischenlegen eines Gummiringes so dicht schloß, daß kein Verdampfen des Lösungsmittels, während des Versuches, eintrat. Diese Anordnung der Zelle hat sich bei allen Messungen voll bewährt, und dürfte es in Zukunft möglich sein, auf diese Art auch Untersuchungen in anderen Lösungsmitteln durchzuführen.

Zur Prüfung der Frage 1 wurde das Diacetat D_3 c_1 Seite 57 in einer 0,01-mol-Lösung (2,5 g im Liter) untersucht. Bei diesem Produkt war die bisher stärkste Doppelbrechung beobachtet worden. Würden hier mizellare Anteile vorliegen, so müßten diese schneller sedimentieren und ein zweiter Konzentrationsgradient auftreten, der dann ohne weiteres nach der Lammschen Refraktionsmethode zu beobachten ist. Bei der Durchführung dieser Zentrifugierung konnte jedoch kein zweites Maximum gefunden werden, das die Anwesenheit hochmolekularer Anteile gezeigt hätte. Es bestand jedoch die Möglichkeit, daß das Mizellgewicht dieser Substanz so groß ist, daß schon während des Anlaufens

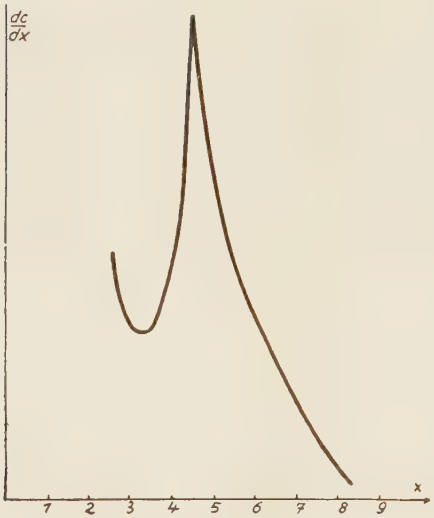
der Zentrifuge diese Partikel an den Zellboden sedimentieren und sich damit der Beobachtung entziehen. Durch Untersuchung einer viel konzentrierteren Lösung (20 g im Liter) derselben Substanz sollte dies durch Bremsung der mizellaren Anteile verhindert werden. Tatsächlich konnte bei dieser Lösung schon nach kurzer Zeit ein kleiner Konzentrationsgradient beobachtet werden, der dem Hauptgradienten vorauseilt. Er war aber so gering, daß er nur bei Verwendung eines großen Skalenabstandes zu beobachten war.



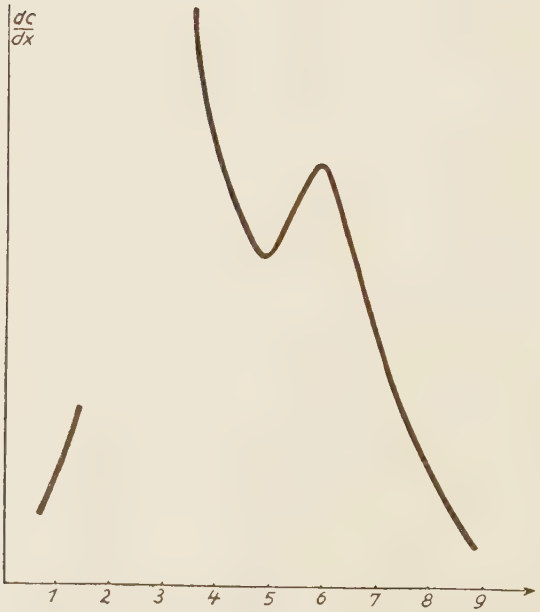
Figur 26
Entwicklung des kleinen Maximums



Figur 27

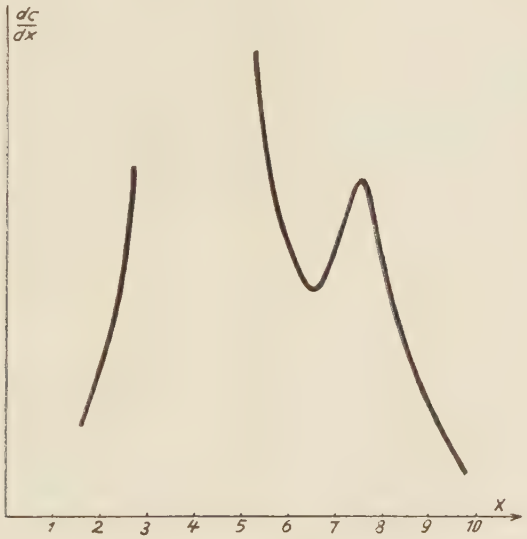


Figur 28



Figur 29

Man erkennt in Figur 26 die Anfänge dieses Maximums, das in Figur 28 schon vollkommen ausgebildet ist. Erst hier beginnt das Hauptmaximum, das bei den nächsten Figuren immer deutlicher in Erscheinung tritt. Die Zeit zwischen den einzelnen Aufnahmen beträgt 900 sek. Da einerseits das erste Maximum sehr klein ist, andererseits das Hauptmaximum nur bei sehr geringen Skalenabständen erfaßt werden konnte, so war es nicht möglich, beide Gradienten mit demselben Skalenabstand aufzunehmen. Diese Figuren zeigen eindeutig, daß hier hochmolekulare Anteile vorliegen, die infolge ihres hohen Gewichts



Figur 30

schneller sedimentieren. Die Berechnung der Sedimentationskonstanten ergibt einen Wert von $3{,}8 \cdot 10^{-13} \pm 0{,}04$, während das Hauptmaximum mit der Geschwindigkeit $3{,}0 \cdot 10^{-13}$ sedimentiert. Berücksichtigt man die hohe Viskosität des Mediums, in dem sich diese Partikel bewegen, so ist es klar, daß sie eine sehr große Masse besitzen müssen.

Untersucht man Lösungen schwachdoppelbrechender Acetate in derselben Konzentration, so ist das Auftreten eines zweiten Maximums nicht zu erkennen. Somit stimmen die Ergebnisse der Strömungsdoppelbrechung mit den Beobachtungen in der Zentrifuge überein und es erhärtet sich die Auffassung, daß das anormale optische Verhalten durch die Anwesenheit grobdisperser mizellarer Anteile bedingt ist.

Die durch die Maxima umschriebenen Flächen sind ein Maß für die Konzentrationsdifferenzen. Man hat dabei noch die Vergrößerung, den Skalenabstand, das Brechungsinkrement und einige andere Faktoren zu berücksichtigen. Dann kann nach der Gleichung 3 eine mengenmäßige Bestimmung des mizellaren Anteils durchgeführt werden.

$$(3) \qquad \underset{g_2/ccm}{\text{Konz}} = \frac{A \cdot 0{,}05}{10^3 \cdot F} \cdot \frac{1}{G \cdot a \cdot b \cdot \alpha} \cdot \left(\frac{Xi}{X_0}\right)^2$$

Darin ist:

A = Fläche
F = Vergrößerung
a = Zelldicke
b = Geometrischer Skalenabstand — Korrektion für Luft, Quarz und Azeton
α = Inkrement

$$G = \frac{\text{Skalenabstand von Bild}}{\text{Skalenabstand von Skala}}$$

$\frac{Xi}{X_0}$ = Korrektion für Sektorform der Zelle.

Setzt man die einzelnen Werte in diese Gleichung ein, so errechnet man für das erste Maximum eine Konzentrationsdifferenz von 0,3 g ± 0,015, unter der Annahme, daß das Brechungsvermögen des mizellaren Anteils gleich dem der Fadenmoleküle ist. Dies entspricht, bezogen auf die insgesamt eingewogene Menge, ungefähr 1,6 %. Damit zeigt sich, daß nur ganz geringe Mengen dieser langen Partikel genügen, um bei einzelnen Produkten eine viel stärkere Doppelbrechung entstehen zu lassen. Es ist nämlich zu bedenken, daß das hier untersuchte Produkt die hochmolekularen Anteile schon durch Fraktionierung angereichert enthält, diese in Wirklichkeit also bei den unbehandelten Acetaten in noch geringerer Menge vorliegen. Hier werden schon 0,5 bis 0,7 % genügen, um die Stärke der Doppelbrechung wesentlich zu beeinflussen. Es ergibt sich somit eine gewisse Übereinstimmung mit den schon erwähnten Ergebnissen der Untersuchung des Eierklars. So wie dort war es auch hier möglich, Anteile einer Substanz nachzuweisen, deren Moleküle die Form langer, starrer Stäbe von hohem Mol-Gewicht haben und die nur in ganz geringen Mengen vorliegen. Insbesondere die Tatsache, daß die Methode der Strömungsdoppelbrechung schon kleinste Mengen nachzuweisen gestattet, dürfte auch von biologischem Interesse sein, da hier diese Forderung nicht immer einfach zu erfüllen ist.

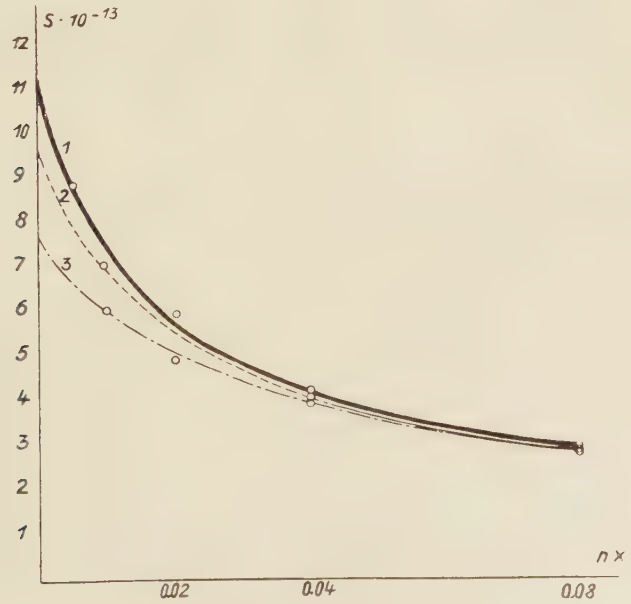
Zur Bestimmung der Sedimentationskonstanten wurden einige Fraktionen der polymerhomologen Reihe (S. 33) untersucht, deren analytische Eigenschaften aus Tabelle 30 zu entnehmen sind.

Tabelle 30

Analytische Daten der in der Zentrifuge gemessenen Azetylzellulose.

$\frac{\eta \text{ spez.}}{\text{Cgm}}$	Mol-Gew.	% Essigs.	part. spez. Vol.	Gewicht der Gr.-Mol.
17,1	19700	54,5	0,700	260
69,0	79300	54,4	0,700	260
102,0	117000	54,1	0,700	260

Die Messungen wurden in Azeton ausgeführt. In Figur 31 sind die Sedimentationskonstanten der Azetylzellulosen in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen.



Figur 31

Sedimentationskonstanten der Azetylzellulosen bei verschiedenen Konzentrationen

Kurve 1 Fraktion mit $\frac{\eta \text{ spez}}{C} = 102{,}0$

Kurve 2 Fraktion mit $\frac{\eta \text{ spez}}{C} = 69$

Kurve 3 Fraktion mit $\frac{\eta \text{ spez}}{C} = 17{,}1.$

Tabelle 31

Sedimentationsgeschwindigkeiten der Azetylzellulosen in Azeton

$\frac{\eta \text{ spez.}}{C}$	Konz. Grd. Mol.	Konz. g. im Liter	Mittl. Umlaufszahl des Rotors pro min.	$s^{20} \cdot 10^{-13}$
	0			7,8
	0,01	2,5	70000	6,1
17,1	0,02	5	70000	4,9
	0,04	10	69000	3,9
	0,08	20	70000	2,8
	0			9,8
	0,01	2,5	68500	7,1
69,0	0,04	10	70000	4,2
	0,08	20	70000	2,8
	0			11,4
	0,0025	0,63	69300	10,2
	0,005	1,25	70000	8,9
102,0	0,02	5	71000	6,0
	0,04	10	70000	4,3
	0,08	20	70000	2,9

Der Verlauf der Kurven zeigt, daß die Konzentration der gelösten Substanz von großem Einfluß auf die Sedimentationsgeschwindigkeit ist. Während dies, wie schon erwähnt (S. 45), bei den kugeligen Teilchen nicht der Fall ist, ergibt sich aber eine Übereinstimmung mit den bei den Polystyrolen gemachten Feststellungen (Figur 5 Seite 45). So wie dort ist auch bei den Azetylzellulosen in den verdünntesten Lösungen die Sedimentationsgeschwindigkeit noch konzentrationsabhängig. Der Gang von s wird um so ausgeprägter, je weiter man die Verdünnung treibt. Da die Polystyrole ein synthetisches Produkt darstellen, während die Azetylzellulose ein Derivat eines Naturstoffes ist, so müssen diese beiden Stoffe ein ähnliches Bauprinzip besitzen. Damit dürfte von neuem die Ansicht Staudingers bestätigt sein, wonach es möglich

ist, durch Untersuchung von Modellsubstanzen nähere Aussagen über den Bau der hochmolekularen Naturstoffe zu machen.

Daß grobdisperse Anteile neben den Fadenmolekülen durch Zentrifugierung festzustellen sind, konnte bereits gezeigt werden. Dagegen wird eine eingehende Polydispersitätsbestimmung der fadenmolekularen Anteile der Azetylzellulosen in Azeton nur, wie auch aus dem Diagramm zu ersehen, in den verdünntesten Lösungen möglich sein. Eine solche Polydispersitätsanalyse hat allerdings große Schwierigkeiten. Infolge der geringen Viskosität dieser Lösungen treten sehr leicht Konvektionen auf, die eine Bestimmung unmöglich machen. Bei der höchstmolekularsten Substanz ($\frac{\eta \text{ spez}}{\text{Cgm}} = 102$) liegt in Azeton die Grenze bei 0,6 g im Liter, während die niedrigste Fraktion schon bei 2,5 g im Liter Konvektionen zeigte. Diese Schwierigkeiten können umgangen werden, wenn mit Lösungsmittel von höherer Dichte gearbeitet wird. Dann ist auch die Möglichkeit, daß die Grenzzone durch Diffusion verbreitert wird, stark herabgemindert.

Durch die Ermittlung der Sedimentationskonstanten ist es möglich, auch über die Form der Moleküle der Azetylzellulose einige Aussagen zu machen. Berechnet man s aus der maximalen Länge nach der Gleichung 2 auf Seite 42, so erhält man die Werte in Tabelle 32.

Tabelle 32

Konstanten zur Beschreibung der Molekülform der Azetylzellulose

Mol.-Gew.	$\frac{\eta \text{ spez.}}{C}$	Dissym. Fakt.	L Å	d Å	s ber.	s beob.
19700	17,1	3,5	410	10,3	5	7,8
79300	69,0	3,9	1670	10,2	7,1	9,8
117000	102,0	4,3	2432	10,2	8,7	11,4

Der Dissymetriefaktor Kol. 3 spricht für eine gestreckte Form der Teilchen, da er genau, wie bei den Methylzellulosen weit über 1 liegt. Die berechneten Sedimentationsgeschwindigkeiten (Kol. 6) liegen etwas unter den experimentell ermittelten Werten. Berechnet man die Sedimentationsgeschwindigkeit, die die untersuchte höchstmolekulare Substanz haben würde, wenn die Teilchen eine kugelige Gestalt hätten, so erhält man die Zahlenreihe in Tabelle 33. Zum Vergleich sind darin auch die Werte für Polystyrole und Methylzellulosen eingetragen.

Tabelle 33

Sedimentationsgeschwindigkeit bei verschiedener Molekülgestalt

Substanz	s Kugel	s Stab	s beob.
Polystyrol	33	7	16
Methylzellulose	4,0	0,9	0,9
Azetylzellulose	45	8,7	11,4

Demnach müssen die Moleküle der Azetylzellulose langgestreckt sein, denn die Differenz, gegenüber der Sedimentationsgeschwindigkeit bei kugelförmiger Gestalt, ist recht deutlich. Im wesentlichen zeigt sich eine Übereinstimmung mit dem Verhalten der Methylzellulosen, denn die großen Unterschiede, wie bei den Polystyrolen, ergaben die Untersuchungen der Azetylzellulose nicht. Da auch diese einen Querschnitt besitzen, der nicht viel größer ist, als jener der Lösungsmoleküle, so gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit (Seite 47), daß die etwas veränderte Molekülgestalt der Polystyrole gegenüber den anderen Fadenmolekülen deren abweichendes Verhalten im Schwerefeld bedingt.

Eine endgültige Erklärung dieser Feststellungen wird aber wohl erst nach einer bedeutenden Erweiterung des Versuchsmaterials abgegeben werden können.

Zusammenfassung

Vorliegende Untersuchungen zeigen, daß bei gewissem Ausgangsmaterial und gewissen Azetylierungsbedingungen in der Azetylzellulose neben fadenmolekularen Anteilen noch grobdisperse Partikel vorliegen müssen. Azetylierungen von Holzzellstoff ergeben immer Fadenmoleküle, aus Linters (Baumwolle) hergestellte Acetate dagegen können je nach der mechanischen Beanspruchung des Systems während des Veresterungsvorgangs noch grobdisperse Anteile enthalten. Diese können durch Fraktionierung in den jeweils ersten Fraktionen angereichert werden.

Mit der Ultrazentrifuge kann der prozentuale Anteil dieser Substanz abgeschätzt werden. Aus der Stärke der Doppelbrechung ergibt sich, daß es eine Mizelle aus mehr oder weniger azetylierter Zellulose sein könnte.

Eine Dispergierung der Zelluloseacetate in Eisessig bis zu niedermolekularen Einheiten konnte nicht festgestellt werden.

Es ergab sich die Möglichkeit, den Anteil der Wienerschen Doppelbrechung an der gesamten Strömungsanisotropie der Zelluloseacetate zu bestimmen.

Auf Grund der Untersuchungen in der Zentrifuge müssen die Moleküle der Azetylzellulose eine langgestreckte Form besitzen.

Lebenslauf

Ich wurde am 8. Juni 1909 in Esch (Luxemburg) als Sohn des Oberingenieurs Emil Opderbeck und seiner Ehefrau Lore geb. Viehoever geboren. Ich bin Reichsdeutscher, evangelischer Religion und arischer Abstammung.

Von Herbst 1916 bis Ostern 1919 besuchte ich die Volksschule in Esch, und, nach Ausweisung meiner Eltern aus Luxemburg, für ein Jahr die Volksschule in Gelsenkirchen. Von Ostern 1920 bis 1927 besuchte ich die dortige Oberrealschule und trat, nach dem Umzug meiner Eltern nach Freiburg, in die Obersekunda des Evangelischen Pädagogiums in Godesberg ein. Dort bestand ich Ostern 1930 das Abitur.

Vom Sommersemester 1930 bis Wintersemester 1933 studierte ich in Freiburg und ab Sommersemester 1934 in Bonn Chemie. Dort bestand ich Ende Sommersemester das erste Verbandsexamen und zu Beginn des Wintersemesters 1935 das zweite Verbandsexamen. Unter der Leitung von Professor Signer begann ich im Oktober 1935 mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit, die ich im September 1937 beendete. Im Mai 1936 bestand ich an der Universität Bern das Schweizer Doktorandum.

Im Dezember 1935 und Januar 1936, sowie im September und Oktober 1936 genügte ich meiner Dienstpflicht und wurde als Gefreiter der Artillerie und Reserveoffiziersanwärter entlassen.